

**Elektrochemische Untersuchungen
an Mono-, Bis- und
Trishydrazylen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Gouda Mohamed Abou-Elenien
aus Dakahlia / Ägypten

1979

1980

**Elektrochemische Untersuchungen
an Mono-, Bis- und
Trishydrazylen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Gouda Mohamed Abou-Elenien
aus Dakahlia / Ägypten

1979

Dekan:

Prof. Dr. G. Wagner

Leiter der Arbeit: Prof. Dr. K. Wallenfels

Referent:

Prof. Dr. K. Wallenfels

Korreferent:

Prof. Dr. H. Baumgärtel

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses: *17.4.80*



Auszugsweise erschienen:

Electrochemical oxidation and reduction of different substituted Mono- and Bishydrazyls of the Cyanobenzene Series, J. Rieser, G. Abou-Elenien, K. Wallenfels, H. Baumgärtel, Tetrahedron Letters, 27, 2363 (1976)

Meinem Sohn Tamer

Herrn Professor Dr.K.Wallenfels möchte ich für die Überlassung des Arbeitsplatzes und des Themas sowie sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit herzlich danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Professor Dr.H.Baumgärtel für seine Unterstützung, seine wertvollen Hinweise und für viele Ratschläge.

Herrn Dr.J.Rieser bin ich Dank Schuldig für die große Unterstützung bei der Synthese von Hydrazylen und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Ferner danke ich meinen Kollegen und Kolleginnen am Lehrstuhl Biochemie sowie am Institut für Physikalische Chemie I für ihre ständige Hilfs- und Diskussions-Bereitschaft, besonders Herrn Dr.B.Buecher, Herrn Dr.R.Hülnhagen und Herrn L.Könczol.

Nicht zuletzt möchte ich auch meiner Frau danken, die mich vor allem zur Erlangung geistiger Werte ermutigte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Seite

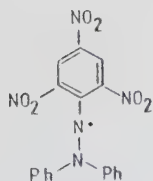
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	3
2.1.	Die Elektrodenreaktion	3
2.2.	Die Bruttoelektrodenreaktion	3
2.2.1.	Der Massentransport	4
2.2.1.1.	Massentransport zur stationären, planaren Elektrode	5
2.2.1.2.	Massentransport zur nichtstationären Elektrode	7
2.2.2.	Die heterogene Durchtrittsreaktion	10
2.2.3.	Gekoppelte homogene chemische Reaktionen	14
2.2.3.1.	Irreversible Folgereaktion 1.Ordnung	15
2.2.3.2.	Eine zwischen zwei Elektronenübergänge einge- lagerte Reaktion (ECE)	17
2.3.	Angewandte elektrochemische Meßmethoden	18
2.3.1.	Gleichstrom (DC)-Voltametrie an der rotieren- den Scheiben-Elektrode (RDE)	18
2.3.2.	Analyse der Strom-Potential-Kurven	23
2.4.	Single-Sweep (SV)- und Cyclische (CV)- Voltametrie	27
2.4.1.	Strom-Potential-Beziehungen ohne gekoppelte homogene chemische Reaktionen	27
2.4.2.	Strom-Potential-Beziehungen mit gekoppelten chemischen Reaktionen	38
2.4.2.1.	Die irreversible Folgereaktion 1.Ordnung (EC)	39
2.4.2.2.	Eine zwischen zwei Durchtrittsreaktionen ein- gebettete chemische Reaktion (ECE)	40
2.5.	Thermodynamische Grundlagen	42
2.6.	Wechselstrom (AC)-Voltametrie	45
2.6.1.	Das AC-Experiment	46
2.6.2.	Zur Theorie der Wechselstrom (AC)-Voltametrie	50
2.6.3.	Die Analyse der Strom-Potential-Kurve	53

3.	Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und ihre Diskussion	59
3.1.	Bezugselektroden in verschiedenen Lösungs- mitteln	61
3.2.	DPPH	64
3.3.	N,N-Diphenyl-2,4,6-tricyanphenyl-hydrazyl (DPTCH)	73
3.4.	Vergleich der Meßergebnisse des DPPH und DPTCH	81
3.5.	N,N-Diphenyl-3,5-dichlor-2,4,6-tricyanphenyl- hydrazyl (Monohydrazyl)	84
3.6.	1,3-Bis-(N,N-diphenylhydrazyl)-5-chlor-2,4,6- tricyanbenzol (Bishydrazyl)	93
3.7.	1,3,5-Tris-(N,N-diphenylhydrazyl)-2,4,6- tricyanbenzol (Trishydrazyl)	104
3.8.	Einfluß der Substituenten des Mono- und Bis- hydrazyls auf die Oxidations- und Reduktions- Halbstufenpotentiale	120
3.9.	Bestimmung der heterogenen Elektronenübergangs- Geschwindigkeitskonstante (k_s) von Hydrazyl- Radikalen durch AC-Voltametrie	125
4.	Experimenteller Teil	139
4.1.	Aufbau der Meßapparatur	139
4.2.	Die Elektroden	140
4.2.1.	Arbeitselektrode	141
4.2.2.	Bezugselektrode	141
4.2.3.	Die Gegenelektrode	143
4.3.	Lösungsmittel-Reinigung	143
4.3.1.	Benzonitril (BN)	144
4.3.2.	Dimethylsulfoxid (DMSO)	144
4.3.3.	1,2-Dichloräthan (EtCl_2)	145
4.3.4.	Tetrahydrofuran (THF)	145
4.3.5.	Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)	145
4.3.6.	Acetonitril (AN)	147

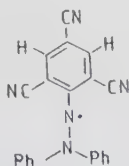
	Seite
4.4. Das Leitsalz ..!	147
4.5. Meßinstrumente	147
4.6. Die untersuchten Substanzen	148
4.7. Die Stickstoffreinigung	149
4.8. Reinigung der Glasgeräte	149
5. Zusammenfassung	150
6. Literaturverzeichnis	154
7. Liste der Symbole	160

1. Einleitung

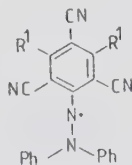
N,N-Diphenylpikrylhydrazyl (DPPH), das schon 1922 von Goldschmidt und Renn¹⁾ beschrieben wurde, ist ein Radikal von bemerkenswerter Stabilität. Es wird heute allgemein als paramagnetische Standardsubstanz verwendet. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Strukturanalogen Bishydrazyle sowie das Trishydrazyl mit zwei bzw. drei Diphenylhydrazyl-Gruppen am zentralen Pikrylrest darzustellen²⁾. Die Bemühungen scheiterten jedoch bzw. ergaben außerordentlich instabile Verbindungen³⁾. Erst als der Trinitrobenzolkern durch den Tricyanbenzolkern ersetzt wurde, waren Polyradikale mit ähnlicher Beständigkeit wie das DPPH zugänglich.



I



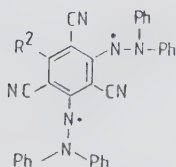
II



III

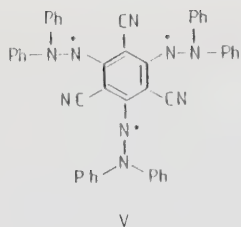
R = F (IIIa)

R = Cl (IIIb)



IV

R ²	F	Cl	O-Ph	N ₃	S-Ph	S-C ₁₆ H ₃₃	NH-C(CH ₃) ₃	NH ₂	NH-Ph	
IV	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>k</u>



Ausgehend vom 1,3,5-Trichlor- bzw. 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol wurden neben dem Trishydrazyl Mono- und Bishydrazyle der Cyanbenzolreihe mit verschiedenen Substituenten leicht zugänglich^{4,5,6)}.

Damit stand zum ersten Mal eine Vielzahl stabiler Hydrazyle zur Verfügung, deren elektrochemische Eigenschaften in der vorliegenden Arbeit unter Verwendung von Gleichstrom- und Wechselstropmpolarographie sowie der Cyclischen Voltametrie umfassend untersucht wurden. Es wurde die Oxidationen und Reduktionen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Donizität⁷⁾ ermittelt, der Einfluß der Solvatisierung untersucht und die heterogenen Elektronenübertragungs-Geschwindigkeitskonstanten (k_s) mit Hilfe der phasenempfindlichen Voltametrie bestimmt.

Aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Messungen soll die Wirkung von Nitro- und Cyangruppen auf das elektrochemische Verhalten von Hydrazylen verglichen werden; weiterhin sollen die Redoxpotentiale und die Geschwindigkeitskonstanten k_s der heterogenen Elektronendurchtrittsreaktion bei Mono-, Bis- und Trishydrazylen sowie von verschiedenen substituierten Mono- bzw. Bishydrazylen verglichen werden.

Die Mechanismen der Redoxreaktionen werden diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Die Elektrodenreaktion

Die elektrochemische Zelle besteht im einfachsten Fall aus einer polarisierbaren und einer nicht polarisierbaren Elektrode, die gemeinsam in den Leitelektrolyten tauchen und über ein Amperemeter miteinander verbunden sind. Die nicht polarisierbare Elektrode⁸⁾ nimmt im Leitelektrolyten ein bestimmtes, konstantes Potential an, das als Bezugspotential der Messung dient.

Die Elektrode 1. Art wird als Arbeitselektrode verwendet. Eine im Leitelektrolyten gelöste elektroaktive Substanz, der "Depolarisator", wird oxidiert oder reduziert, dadurch fließt über diese Elektrode ein Faraday-Strom, der in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential registriert wird.

Aus der Bestimmung von Potentialen und resultierenden Strömen bzw. deren Zeitabhängigkeit ist es möglich, Schlüsse bezüglich der Identität und Konzentration des Depolarisators und seiner Folgeprodukte zu ziehen. Aus dem elektrochemischen Verhalten des Depolarisators lassen sich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Elektrodenreaktion ziehen.

2.2. Die Bruttoelektrodenreaktion

Die Bruttoelektrodenreaktion



(Ox: oxidierte Form; Red: reduzierte Form des Depolarisators)

setzt sich aus mehreren Teilschritten zusammen. Prinzipiell

unterscheidet man den Massentransport, den Ladungsdurchtritt, die vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktionen. Der Mechanismus einer elektrochemischen Reaktion kann als aufgeklärt gelten, wenn die Natur und die Abfolge aller Teilschritte bekannt ist. Wie in der chemischen Reaktionskinetik, ist auch in der Elektrodenkinetik der langsamste Vorgang für die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs ausschlaggebend. Je nach Art des langsamsten Teilschrittes spricht man von Diffusions-, Durchtritts- oder Reaktionshemmung. Hemmungen der Elektrodenreaktion haben Überspannungen zur Folge⁹⁾.

2.2.1. Der Massentransport

Für die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion sind die Konzentrationen der elektroaktiven Stoffe an der Elektrodenoberfläche maßgebend. Diese, und nicht die Konzentrationen der Lösung, werden in die Nernst'sche Gleichung eingesetzt. Im Verlauf einer Elektrolyse, bei der einer der Stoffe Ox oder Red verbraucht wird, verarmt diese Komponente an der Oberfläche der Elektrode, und es stellt sich das Problem, wie diese Komponente aus der Lösung an die Metalloberfläche nachgeliefert wird. Für diesen Massentransport sind drei Phänomene verantwortlich: die Diffusion, die Konvektion und die Migration.

Unter Migration versteht man die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld. Legt man an einer Zelle ein Potential an, dann baut sich ein elektrisches Feld auf und die Ionen der Lösung können entlang der Feldlinien zur Elektrodenoberfläche wandern. Um den Massentransport des Depolarisators frei von Migration zu erhalten, arbeitet man mit einem Überschuß an Leitsalz. Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in 0.1 molaren Lösungen (verschiedene Lösungsmittel) erfüllt in dieser Arbeit

diese Aufgabe. Bei einer Depolarisatorkonzentration von ungefähr 10^{-3} Mol pro Liter kann unter den genannten experimentellen Bedingungen die Migration des Depolarisators bei Stofftransport vernachlässigt werden.

In den voltametrischen Methoden wird der Stofftransport daher durch Diffusion oder eine Kombination aus Diffusion und Konvektion, der konvektiven Diffusion, besorgt^{10,11)}.

2.2.1.1. Massentransport zur stationären, planaren Elektrode¹²⁾

Arbeitselektrode und Elektrolyt befinden sich in Ruhe. Legt man an die Arbeitselektrode eine Spannung, so daß der Depolarisator umgesetzt wird, so entsteht ein Konzentrationsgradient für diese Moleküle in Richtung auf die Elektrodenoberfläche. Es setzt Diffusion ein. Ist der Abstand einer planaren Elektrodenoberfläche zur Gefäßwand groß gegenüber dem Elektrodendurchmesser, so liegt der Fall einer semiinfiniten linearen Diffusion vor¹³⁾. Der Fluß $f(x,t)$ der elektroaktiven Teilchen zur Zeit t in einem Abstand x von der Elektrodenoberfläche ist proportional dem Konzentrationsgradienten $\frac{\delta c(x,t)}{\delta x}$ dieser Teilchen (Gl.1.). Der Proportionalitätsfaktor ist der Diffusionskoeffizient D . Diese Proportionalität wird durch das 1. Fick'sche Diffusionsgesetz¹⁴⁾ ausgedrückt.

$$f(x,t) = D \frac{\delta c(x,t)}{\delta x} \quad (1)$$

Der durch die Zelle fließende diffusionskontrollierte Faradaystrom ist proportional dem Fluß der Teilchen an der Elektrodenoberfläche ($x = 0$).

$$i = nFAf(0,t) \quad (2)$$

Nach Vetter¹⁵⁾ bekommt ein kathodischer Strom (i_k) ein negatives und ein anodischer Strom (i_a) ein positives Vorzeichen.

$$i_k = - nFAf(0, t) \quad (3)$$

$$i_a = + nFAf(0, t) \quad (4)$$

n ist die Zahl der pro Molekül in der Elektrodenbruttoreaktion umgesetzten Elektronen. F ist die Faraday-Konstante und A die Oberfläche der Elektrode. Kann der Teilchenfluß an der Oberfläche berechnet werden, so wird nach den Gleichungen (2) bis (4) auch der Strom i bestimmbar. Die Konzentration in der Diffusionsschicht ist nicht nur ortsabhängig (x), sondern auch zeitabhängig (t). Dieses Abhängigkeit wird durch das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz¹⁴⁾ gegeben:

$$\frac{\delta c(x, t)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c(x, t)}{\delta x^2} \quad (5)$$

Alle voltametrischen Beziehungen an planaren stationären Elektroden bei semiinfiniten Diffusionsbedingungen leiten sich von den Grundgleichungen (1) bis (5) ab. Zu ihrer Lösung werden zusätzlich die für die jeweilige Methode geeigneten Randwertbedingungen angewendet¹³⁾. Vor der Elektrode bildet sich zu keinem Zeitpunkt eine konstante Diffusionsschicht aus. Die Grenze der Diffusionsschicht wächst an der stationären Elektrode zunehmend in die Elektrolytlösung, bis die Konvektion die lineare Diffusion überwiegt¹⁶⁾. Vor einer stationären Elektrode entsteht also kein stationärer Zustand des Massenflusses $f(x, t)$ (Abb. 1).

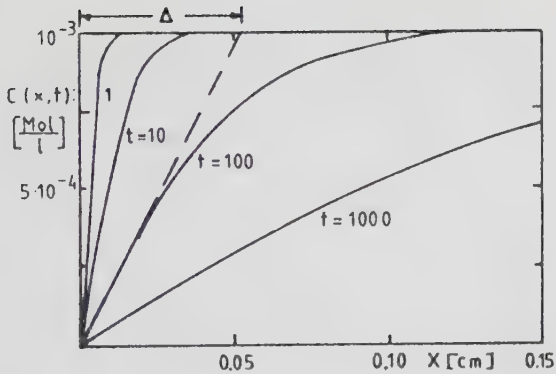


Abb. 1: Verlauf der Depolarisatorkonzentration $c(x,t)$ im Falle der semiinfiniten linearen Diffusion an der stationären planaren Elektrode mit $c^e = 0$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $c^b = 10^{-3} \text{ Mol/l}$ für $x \rightarrow \infty$. Die Elektrolysezeit t ist an jeder Kurve angegeben. Für die Zeit $t = 1000 \text{ sec}$ wurde die Diffusionsschichtdicke Δ nach Nernst eingezeichnet.

c^e : Konzentration des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche [Mol/l]

c^b : Konzentration des Depolarisators in der Lösung [Mol/l]

x : Abstand von der Elektrodenoberfläche

2.2.1.2. Massentransport zur nichtstationären Elektrode

An nichtstationären Elektroden, bei denen sich Elektrolyt und Elektrode gegeneinander bewegen, findet der Massentransport unter geeigneten Bedingungen durch konvektive Diffusion statt. Sie ist an der rotierenden Scheibenelektrode eingehend behandelt worden¹¹⁾. Läßt man eine Scheibe in einer Elektrolytlösung rotieren, so werden aufgrund der inneren Reibung der Flüssigkeit die an der Oberfläche der

Scheibe sich befindenden Moleküle mitgerissen und durch die Zentrifugalkraft vom Zentrum zum Rand der Scheibe geschleudert. Gleichzeitig werden parallel zur Rotationsachse neue Teilchen nachgeliefert (Abb.2, 2a, 2b).

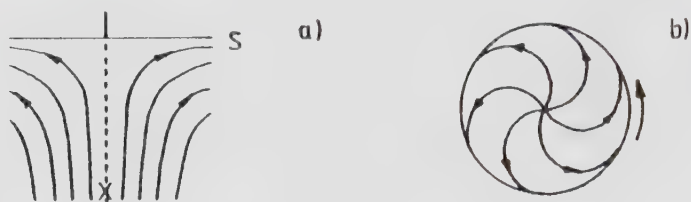


Abb.2: Schematische Darstellung des Strömungsverlaufs an der rotierenden Scheibenelektrode

- a) Längsschnitt (s: Scheibe; x: Rotationsachse)
- b) Aufsicht (nahe der Scheibenoberfläche)

Daher erfolgt im Gegensatz zur stationären Elektrode an dieser Elektrode der Massentransport nicht durch reine Diffusion, sondern bis nahe der Elektrodenoberfläche durch eine Mischung aus Konvektion und Diffusion. Man nennt diesen Massentransport daher konvektive Diffusion^{11, 12)}. Vor der Elektrode bildet sich eine begrenzte Diffusionsschicht aus (Abb.3), deren Dicke nach Levich berechnet werden kann, solange die Strömung an der Elektrode laminar ist¹²⁾.

$$\Delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (6)$$

ω = Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Elektrode ($=2\pi N$)

N = Umdrehungsgeschwindigkeit [U sec^{-1}]

ν = Kinematische Viskosität [$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$]

D = Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$]

Δ = Dicke der Diffusionsschicht [cm]

Bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit ω der Elektrode und genügend großer Spannung entsteht vor der Elektrodenoberfläche ein zeitlich konstanter, potentialunabhängiger Konzentrationsverlauf des Depolarisators (Abb.3).

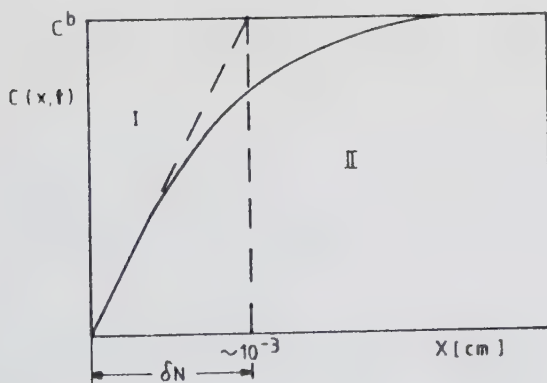


Abb.3: Schematische Darstellung des Konzentrationsgradienten eines Depolarisators vor einer rotierenden Scheibenelektrode.

I : Bereich, in dem die Diffusion die Konvektion überwiegt (Diffusionsschicht Δ)

II: Bereich, in dem Konvektion vorliegt.

Damit bildet sich ein stationärer Zustand des Massenflusses $f(x,t)$ vor der Elektrodenoberfläche¹⁸⁾.

Der konstante Massenfluß in der Diffusionsschicht führt in der Strom-Spannungsfunktion zum zeit- und spannungs-unabhängigen Grenzstrom i_d .

2.2.2. Die heterogene Durchtrittsreaktion^{15,19,20)}

Die in dieser Arbeit verwandte Platin-Arbeits Elektrode zählt zu den Redoxelektroden, d.h. der Durchtritt durch die Phasengrenzfläche Metall/Elektrolyt wird nur von Elektronen vollzogen. Aufgrund des Austausches von Elektronen zwischen Metall und Depolarisator fließen zwei Teilströme, der anodische (+) und der kathodische (-), die sich zum meßbaren Gesamtstrom i addieren.

$$i = i_a + i_k \quad (7)$$

Räumlich betrachtet läuft die Elektronenübertragung in der starren Doppelschicht^{15,21-24)} ab, detaillierte mechanistische Kenntnisse darüber sind bei organischen Systemen kaum vorhanden.

Die Teilströme können durch Gleichung 8a und 8b beschrieben werden²⁵⁾.

$$i_a = nFA c_o^{\text{Red}} k_+ \exp \left[\frac{\alpha nF}{RT} E \right] \quad (8a)$$

$$i_k = -nFA c_o^{\text{Ox}} k_- \exp \left[\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E \right] \quad (8b)$$

Beim Gleichgewichtspotential E_o der Elektrode kompensieren sich die beiden Teilströme, man bezeichnet diese Ströme als Austauschströme i_o . Der resultierende Gesamtstrom ist gleich Null, d.h. die Elektrode ist "stromlos".

$$E = E_o : i_a = i_k = i_o, \quad i = i_a + i_k = 0$$

Da beim Normalpotential E_o definitionsgemäß (Nernst'sche Gleichung) die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche einander gleich sind, gilt mit den Gleichungen (8a) und (8b):

$$k_+ \exp \frac{\alpha n F}{RT} E_o = k_- \exp \left[\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E_o \right] = k'_s \quad (9)$$

k'_s wird als heterogene Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante beim Normalpotential E_o definiert. Damit vereinfachen sich die Ausdrücke für die Teilströme zu:

$$i_a = nFA c_o^{\text{Red}} k'_s \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_o) \right] \quad (8c)$$

$$i_k = -nFA c_o^{\text{Ox}} k'_s \exp \left[\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_o) \right] \quad (8d)$$

Hierin ist k'_s eine über das Normalpotential vom Bezugspunkt der Potentialskala abhängige Konstante, der Exponentialausdruck eine Funktion der Überspannung $\eta = (E - E_o)$ und somit vom Bezugspotential unabhängig. Als Ausdruck für den meßbaren Gesamtstrom einer Durchtrittsreaktion erhält man:

$$i = nFA k'_s \left[c_o^{\text{Red}} \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta - c_o^{\text{Ox}} \exp \frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] \quad (10)$$

Der in diesen Gleichungen enthaltene Durchtrittsfaktor α ist eine zunächst rein mathematisch eingeführte Größe aus der Herleitung dieser Gleichungen²⁵⁾. Er dient zur Beschreibung der Aktivierungsenergieschwelle, die das Elektron beim Durchtritt durch die Phasengrenze überwinden muß. Bis jetzt kann ihm keine eindeutige physikalische Bedeutung zugeordnet werden^{26,27)}.

Man kann nach Vetter¹⁵⁾ αE als den Anteil des Potentials betrachten, der bei negativer Polarisierung die Reduktion erleichtert, wobei die Oxidation um $(1-\alpha)E$ erschwert wird.

Für völlig ungehemmten Durchtritt ist $\alpha = 1$, d.h. die Durchtrittsreaktion verläuft reversibel; mit abnehmender Reversibilität nimmt auch α ab.

Die Durchtrittsreaktion läßt sich kinetisch durch die beiden Parameter k'_s (Durchtrittsreaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Normalpotential E_o) und α (Durchtrittsfaktor) beschreiben²⁸⁾.

1. Ist k'_s und/oder α klein, so wird bei einer großen Überspannung $\eta = (E - E_o)$ nur eine der beiden Teilreaktionen (anodisch oder kathodisch) ablaufen. Man spricht dann von einer irreversiblen oder total gehemmten Durchtrittsreaktion.
2. Ist k'_s und/oder α groß, so werden auch bei großen Überspannungen beide Teilreaktionen ablaufen. Es liegt dann eine reversible oder ungehemmte Durchtrittsreaktion vor.
3. Zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt ein Bereich der k'_s - und/oder α -Werte, in denen bei kleinen Überspannungen beide Teilreaktionen ablaufen (ungehemmt) und bei großen Überspannungen nur eine Teilreaktion stattfindet (gehemmt). Man nennt eine solche Durchtrittsreaktion quasireversibel oder teilgehemmt.

Diese kinetischen Aussagen lassen sich mit den thermodynamischen Bedingungen für die Reversibilität einer Durchtrittsreaktion vergleichen. Thermodynamisch ist eine Durchtrittsreaktion dann reversibel (ungehemmt), wenn sich bei jeder Überspannung das Gleichgewicht der Redoxreaktion



schnell gegenüber den Änderungen der Spannung und der Konzentration einstellt²⁹⁾. In diesem Fall (k'_s groß) ist die Nernst'sche Gleichung (Gl. 11) auch bei großer Überspannung erfüllt.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}^e}{c_{\text{Red}}^e} \quad (11)$$

Stellt sich das Gleichgewicht der Redoxreaktion nur langsam ein, so entspricht das Konzentrationsverhältnis $c_{\text{Ox}}^e/c_{\text{Red}}^e$ bei einer bestimmten Überspannung nicht der Nernst'schen Gleichung (Gl. 11).

Ist dies schon bei relativ kleinen Überspannungen der Fall, so spricht man von einer total irreversiblen (total gehemmten) Durchtrittsreaktion. Geschieht dies erst bei grösseren Überspannungen, so liegt eine quasi-reversible Durchtrittsreaktion vor.

Wie oben angedeutet wurde, hängt die Reversibilität (Hemmung) der Elektrodenreaktion damit von der Geschwindigkeit [V/sec] ab, mit der das Potential der Arbeitselektrode geändert wird. Bei langsamer Änderung der Spannung hat das Gleichgewicht der Redoxreaktion mehr Zeit, sich entsprechend der Nernst'schen Gleichung einzustellen, als bei schneller Spannungsänderung. Matsuda und Ayabe³⁰⁾ geben eine Ungleichung in Bezug auf die heterogene Standard-Durch-

trittsreaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_s und der Spannungsänderungsgeschwindigkeit v an (12):

$$0.3 (nv)^{1/2} < k'_s < 2 \cdot 10^{-5} (nv)^{1/2} \quad (12)$$

$$(v \text{ in V/sec, } k'_s \text{ in cm/sec})$$

Gilt die linke Seite von (12), so liegt eine ungehemmte Durchtrittsreaktion vor. Entsprechend gilt für eine total gehemmte Durchtrittsreaktion die rechte Seite von Gleichung (12). Im Zwischenbereich der k'_s -Werte findet man eine quasi-reversible Durchtrittsreaktion.

2.2.3. Gekoppelte homogene chemische Reaktionen^{31,32)}

Das 1. und 2. Fick'sche Gesetz beschreiben den Massentransport der elektroaktiven Teilchen nur dann, wenn diese in der Diffusionsschicht keinen chemischen Reaktionen unterliegen. Finden während der Diffusion chemische Reaktionen statt, so müssen die Gleichungen (1) und (5) modifiziert werden. Dabei treten eine Reihe von unterschiedlichen Fällen auf. Die chemischen Reaktionen können reversibel oder irreversibel sein und unterschiedliche Reaktionsordnungen besitzen. Daneben können sie der Durchtrittsreaktion vor- und nachgelagert (CE, EC) bzw. zwischen zwei aufeinanderfolgende Elektronenübergänge eingeschoben sein (ECE).

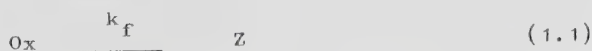
In dieser Arbeit sind folgende Fälle in Betracht zu ziehen:

2.2.3.1. eine irreversible Folgereaktion 1. Ordnung (EC)

2.2.3.2. eine zwischen zwei Elektronenübergänge eingeschobene Reaktion (ECE)

2.2.3.1. Irreversible Folgereaktion 1.Ordnung

Das bei einer ungehemmten Durchtrittsreaktion entstehende Produkt Ox (Gl.1) reagiert in einer irreversiblen homogenen chemischen Reaktion 1.Ordnung oder pseudo-1.Ordnung (z.B. Zersetzung oder Reaktion mit dem Lösungsmittel) zu einem im betrachteten Potentialbereich elektroinaktiven Produkt Z ab (Geschwindigkeitskonstante k_f).



Die zeit- und ortsabhängigen Diffusionsgleichungen für den zur Elektrode diffundierenden Depolarisator Red und das von der Elektrode wegdiffundierende Teilchen Ox lauten:

$$\frac{\partial c_{\text{Red}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 c_{\text{Red}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (13)$$

$$\frac{\partial c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x^2} - k_f c_{\text{Ox}}(x, t) \quad (14)$$

Man sieht, daß die Diffusionsgleichung für das chemisch reagierende Teilchen Ox durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit der irreversiblen Folgereaktion modifiziert wird. Zur Lösung dieser Differentialgleichungen müssen Randwertbedingungen eingeführt werden. Sie lauten in diesem Fall:

1. Anfangsbedingungen ($t = 0, x > 0$)

$$c_{\text{Red}}(x, t) = c_{\text{Red}}^b \quad (15)$$

$$c_{\text{Ox}}(x, t) = c_{\text{Ox}}^b \quad (16)$$

2. Grenzbedingungen

$$\text{a) } t > 0, \quad x \longrightarrow \infty$$

$$c_{\text{Red}}(t, \infty) \longrightarrow c_{\text{Red}}^b \quad (17)$$

$$c_{\text{Ox}}(t, \infty) \longrightarrow c_{\text{Ox}}^b \quad (18)$$

$$\text{b) } t > 0, \quad x = 0$$

$$D_{\text{Red}} \frac{\delta c_{\text{Red}}(0, t)}{\delta x} = -D_{\text{Ox}} \frac{\delta c_{\text{Ox}}(0, t)}{\delta x} \quad (19)$$

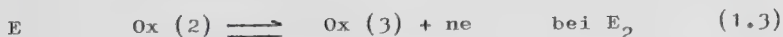
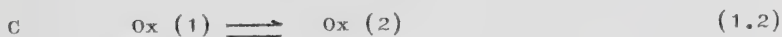
$$\frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_o) \right] \quad (20)$$

Gleichung (19) sagt aus, daß zu jeder Zeit ($t > 0$) der Fluß der Teilchen Red bzw. Ox vor der Elektrodenoberfläche ($x = 0$) gleich groß, aber entgegengesetzt gerichtet ist. Gleichung (20) ist die Nernst'sche Gleichung.

Die Randwertbedingungen (15) bis (20) geben die Bedingungen für die semiinfinite lineare Diffusion und die ungehemmte Durchtrittsreaktion wieder. Sie müssen noch durch die Bedingungen ergänzt werden, die die zeitliche Änderung des Elektrodenpotentials angeben. Sie sind zusammen mit den Lösungen der Diffusionsgleichungen im Kapitel (2.3.) "Angewandte Methoden" bei den entsprechenden Methoden angegeben.

2.2.3.2. Eine zwischen zwei Elektronenübergänge eingelagerte

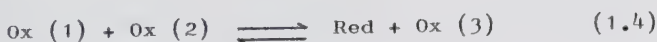
Reaktion (ECE)³³⁾



Das in der ersten Durchtrittsreaktion entstehende Produkt Ox (1) reagiert in der Diffusionsschicht (nicht in der Doppelschicht) chemisch zu Ox (2).

$$1) \quad E_1 \geq E_2$$

Das chemische Produkt Ox (2) wird beim gleichen Potential wie Red oder bei einem kathodisch verschobenen Potential oxidiert. In diesem Fall kann das Produkt Ox (1) der ersten Durchtrittsreaktion das Produkt Ox (2) der chemischen Reaktion C auch in einer homogenen Redoxreaktion (C_E) zu Ox (3) oxidieren (Gl.1.4).



Man nennt diese Nuance³⁴⁾ des ECE-Mechanismus einen ECC_E -Vorgang.

$$2) \quad E_1 < E_2$$

Das chemische Produkt Ox (2) wird bei einem höheren Potential oxidiert als die Ausgangssubstanz Red.

Dieser einfache Mechanismus wird in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet.

Die verschiedenen ECE-Mechanismen sind in der Literatur mehrfach theoretisch behandelt worden^{31,32)}.

2.3. Angewandte elektrochemische Meßmethoden

Die in dieser Arbeit angewandten Meßmethoden sollen nur auszugsweise beschrieben und erklärt werden, so daß ersichtlich wird, welche Ergebnisse die jeweilige Methode liefern kann. Zum tieferen Verständnis sei auf die zitierte Originalliteratur und die neueren Lehrbücher der Elektrochemie verwiesen^{10-13,20,35}).

2.3.1. Gleichstrom (DC)-Voltametrie an der rotierenden Scheiben-Elektrode (RDE)

Schon Nernst³⁶⁾ benutzte Scheibenelektroden. Man verwendet meist quer zur Drehachse angeordnete Platindrahtstifte. Das Rühren der Elektrolyten wird so direkt durch die Elektrode vorgenommen; ein rascher Konzentrationsausgleich in unmittelbarer Umgebung der Elektrodenoberfläche ist damit gewährleistet.

Wie in Kapitel 2.2.1. beschrieben, erzeugt die RDE in der Flüssigkeit in sehr guter Näherung eine laminare Strömung, die im Elektrolyten senkrecht zur Elektrodenoberfläche gerichtet ist. Damit kann für die Ableitung der Strom-Spannungsbeziehung die konvektive Diffusion zugrunde gelegt werden.

Für eine lineare Änderung der Konzentration des Depolarisators in der Nernst'schen Diffusionsschicht läßt sich schreiben⁴⁾:

⁴⁾ Die Bedeutung der einzelnen Symbole ist am Ende der Arbeit zusammengefaßt

$$\frac{\delta c}{\delta x} = \frac{c^b - c^e}{\Delta} \quad (21)$$

Für den Massenfluß $f(x)$ ergibt sich:

$$f(x) = D \frac{c^b - c^e}{\Delta} \quad (22)$$

und für den diffusionskontrollierten Faraday-Strom i in der Zelle:

$$i = \pm nFA f(x=0)$$

$$i = \pm nFAD (c^b - c^e) \Delta^{-1} \quad (23)$$

Dabei müßte in der obigen Gleichung je nach Vorzeichen die Diffusionskonstante der reduzierten bzw. der oxidierten Komponente stehen. Hier können in bezug auf das Vorzeichen Differenzen zur angelsächsischen Literatur auftreten. In der Praxis verwendet man für Ox und Red die gleiche Diffusionskonstante.

Levich gibt für die Diffusionsschichtdicke Δ an der rotierenden Scheibenelektrode folgenden Ausdruck an:

$$\Delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (6)$$

Vielstich³⁷⁾ erhielt für den Proportionalitätsfaktor in (6) den Wert 1,75, Gregor und Riddiford^{38,39)} geben eine genauere Formel an:

$$\Delta = 1.805 \left[0.8934 + 0.316 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{0.36} \right] D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (24)$$

Im Fall der rotierenden Scheibenelektrode (R D E) ergibt sich mit Gleichung (23) nach Riddiford³⁹⁾:

$$i = \pm 0,62 \text{ nFAD}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (c^b - c^e) \quad (25)$$

Für $c^e = 0$ erhält man den Diffusionsgrenzstrom i_d :

$$i_d = \pm 0,62 \text{ nFAD}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c^b \quad (26)$$

(A: effektive Fläche der Arbeitselektrode)

Gleichungen (23) und (26) gelten in dieser Form nur, wenn der Massentransport durch Diffusion der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Elektrodenbruttoreaktion ist. In vielen Fällen ist jedoch der Durchtritt der Ladungsträger durch die Phasengrenzfläche der langsamste Schritt. Für ein System mit kontrolliertem Ladungsdurchtritt gibt Levich die Beziehung:

$$i_d = \pm \text{nFAD} c^b \left(\Delta + \frac{D}{k} \right)^{-1}$$

oder eingesetzt für Δ

$$i_d = \pm \text{nFAD} c^b \left[1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} + \left(\frac{D}{k} \right) \right]^{-1} \quad (27)$$

Dabei ist k die heterogene Geschwindigkeitskonstante für den Ladungsdurchtritt bei einem gegebenen Potential E (s. Kap. 2.2.2.). Für große k-Werte ($k \gg 0$) geht Gleichung (27) in (26) über.

Für eine ungehemmte Durchtrittsreaktion ist das Potential E einer Redoxelektrode durch die Nernst'sche Gleichung gegeben:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}^e}{c_{Red}^e} \quad (11)$$

Setzt man Gleichungen (25) und (26) in die Nernst-Gleichung ein, so erhält man die Strom-Potentialkurve an der rotierenden Scheibenelektrode bei langsamer Spannungsänderungsgeschwindigkeit v .

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{2/3} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^k - i}{i - i_d^a} \quad (28)$$

i_d^k : kathodischer Diffusionsgrenzstrom

i_d^a : anodischer Diffusionsgrenzstrom

Gleichung (28) beschreibt eine kathodisch anodische Strom-Potentialkurve. Befindet sich in der Elektrolysezelle nur eine Form des Depolarisators (Ox bzw. Red), so wird i_d^k oder i_d^a gleich Null und man erhält die Gleichung einer anodischen bzw. kathodischen Strom-Potentialkurve:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{2/3} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^a - i}{i} \quad (29)$$

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{2/3} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^k - i}{i} \quad (30)$$

Charakterisiert werden diese Kurven durch den Diffusionsgrenzstrom i_d und durch ihren Wendepunkt, der beim halben i_d -Wert liegt. Er wird daher Halbstufenpotential $E_{1/2}$ genannt.

$$E_{1/2} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{2/3} \quad (31)$$

Da die Diffusionskoeffizienten D_{Red} und D_{Ox} sich in den meisten Fällen nicht stark unterscheiden, kann der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (31) vernachlässigt werden. Damit erhält man über das Halbstufenpotential einer ungestörten voltametrischen Stufe recht genau die thermodynamisch wichtige Größe des Normalpotentials E_0 .

Nur homogene chemische Reaktionen, an denen die zur Elektrodenoberfläche diffundierende Form des Depolarisators beteiligt ist (CE, ECE, katalytische Reaktion), haben einen Einfluß auf den Grenzstrom i_d ^{31,32}. Homogene chemische Reaktionen, in die die entstehende Form des Depolarisators eingeht (EC), beeinflussen nur das Halbstufenpotential $E_{1/2}$. Galus und Adams⁴⁰ erhielten für die irreversible Reaktion 1.Ordnung und die irreversible Dimerisierung als Folgereaktionen folgende Beziehungen:

1. Irreversible Folgereaktion 1.Ordnung:

$$E_{1/2}^{\text{kin}} = E_{1/2} \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_f}{0.62 v^{-1/6} \omega^{1/2} D^{1/6}} \quad (32)$$

2. Irreversible Dimerisierung

$$E_{1/2}^{\text{kin}} = E_{1/2} \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_2^{1/3} (c^b)^{1/3}}{0.91 \omega^{1/3} v^{-1/9} D^{1/9}} \quad (33)$$

Das positive Vorzeichen gilt für die Reduktion und das negative Vorzeichen für die Oxidation eines Depolarisators. $E_{1/2}^{\text{kin}}$ gibt das Halbstufenpotential einer Elektrodenbruttoreaktion an, die durch eine homogene chemische Folgereaktion kinetisch kontrolliert wird. Den Gleichungen (32) und (33) entnimmt man, daß $E_{1/2}^{\text{kin}}$ bei der Oxidation (Reduktion) durch den kinetischen Prozeß in kathodischer (anodischer) Richtung gegenüber $E_{1/2}$ verschoben wird. Die Verschiebung ist um so größer, je

schneller die chemische Folgereaktion wird. Erhöht man die Rotationsgeschwindigkeit ω , so wird in beiden Fällen $E_{1/2}^{\text{kin}}$ in Richtung auf $E_{1/2}$ verschoben. Im Fall der irreversiblen Dimerisierung hängt $E_{1/2}^{\text{kin}}$, wie zu erwarten noch von der Konzentration des Depolarisators ab. Bei einer Verringerung der Konzentration c^b wird die Differenz $(E_{1/2}^{\text{kin}} - E_{1/2})$ kleiner.

2.3.2. Analyse der Strom-Potential-Kurven

In der Gleichstrom-(DC)-Voltametrie legt man an die Zelle eine mit der Zeit t linear ansteigende Gleichspannung an.

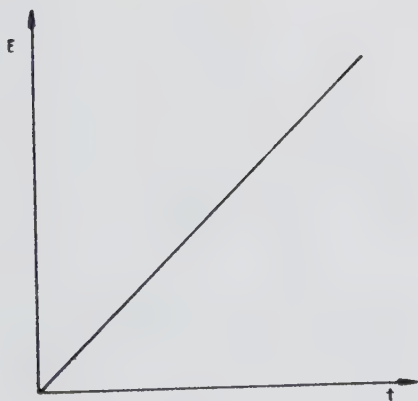


Abb.4: Der Spannungsimpuls im DC-Experiment

Erreicht man mit der Spannung das Gleichgewichtspotential des Depolarisators, wird dieser umgesetzt und es fließt ein Strom.

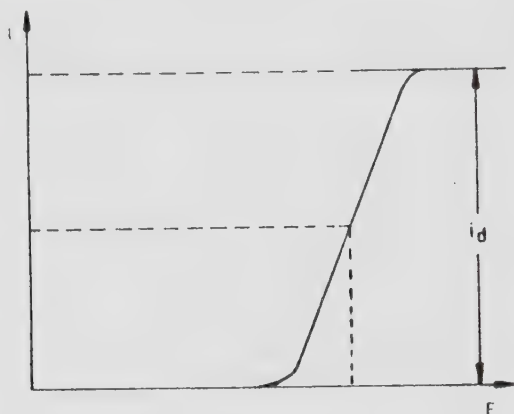


Abb.5: Schematische Darstellung eines DC-Voltammogramms

Man erhält eine Strom-Potential-Kurve, wie sie in Abb.5 schematisch wiedergegeben ist. Aus einem Voltammogramm können für ein Redoxsystem drei Parameter entnommen werden: der Diffusionsgrenzstrom i_d , das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und die Steigung der i - E -Kurve am Halbstufenpotential. Der Diffusionsgrenzstrom i_d gehorcht dabei streng der Gleichung (26), wie mehrere Autoren zeigen konnten^{41,42}.

Zur Analyse der Steigung in Abb.5 benutzt man am besten die Methode, wie sie zum ersten Mal von Tomes⁴³ eingeführt wurde. Gleichungen (29) und (30) läßt sich schreiben als:

$$E - E_{1/2} = \pm \frac{0,059}{n} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (34)$$

Dabei wurden für die Konstanten die numerischen Werte eingesetzt ($R = 8.314 \text{ J grad}^{-1}$; $F = 96500 \text{ Cb}$) und eine Temperatur von 25°C angenommen.

Trägt man $E - E_{1/2}$ gegen den Logarithmus von $\frac{i_d - i}{i}$ auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung $\frac{0.059}{n}$. Die graphische Auswertung der Steigung erlaubt die Bestimmung von n bei reversiblen Systemen. Dabei entspricht der theoretische Wert für einen Einelektronenübergang 59 mV, für einen Zweielektronenübergang 29 mV. Dabei ist zu beachten, daß eigentlich die reziproken Steigungen der i - E Kurven erhalten werden. Man spricht deshalb besser von einem Richtungsfaktor nach Toměš. Abb.6 zeigt i - E Kurven für verschiedene Werte von n . Der Mehrelektronenübertritt erzeugt einen mit der Spannung steiler ansteigenden Strom. Ein irreversibles System dagegen erzeugt i - E Kurven mit flacherem Verlauf des Stroms gegen die Spannung. Abb.7 gibt schematisch diesen Sachverhalt wieder.

Die Übereinstimmung der Elektrodenreaktionswertigkeit n mit dem theoretischen Wert stellt eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Reversibilität des Elektronenvorgangs dar. Eine Reaktion kann erst als exakt reversibel bezeichnet werden, wenn das Oxidationspotential der reduzierten Form gleich dem Reduktionspotential der oxidierten Form des Redoxsystems ist ⁴⁴⁾.

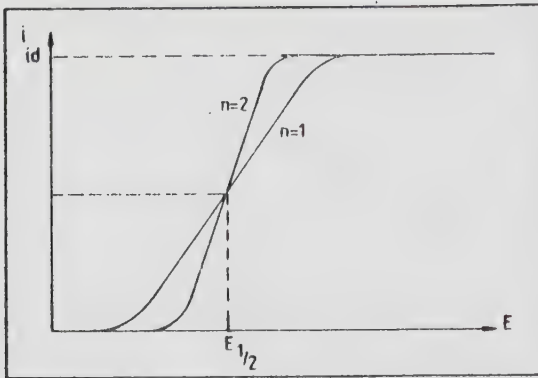


Abb.6: i - E Kurven im DC-Experiment für verschiedene Werte von n .

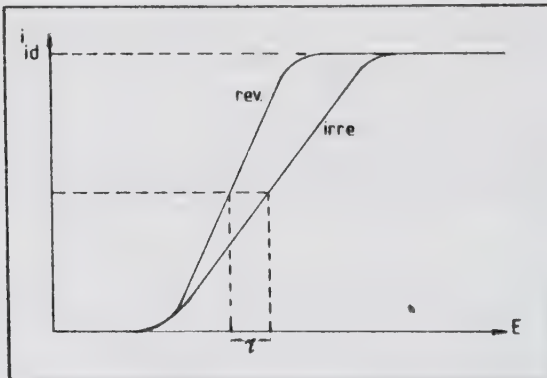


Abb.7: Schematische Darstellung einer irreversiblen Stufe im DC-Experiment mit der Durchtrittsüberspannung η

2.4. Single-Sweep (SV)- und Cyclische (CV)-Voltametrie^{10,31)}

2.4.1. Strom-Potential-Beziehungen ohne gekoppelte homogene chemische Reaktionen

Das Potential der Arbeitselektrode wird linear mit der Zeit verändert und der jeweils fließende Gleichstrom synchron dazu aufgezeichnet. Im Unterschied zur RDE befindet sich die Elektrode in Ruhe, der Massentransport erfolgt ausschließlich durch Diffusion (Kap.2.2.1.). Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit v ist wesentlich größer als an der RDE. Die untere Grenze von v ergibt sich durch die Bedingung, daß keine Konvektion auftreten und den Massentransport beeinflussen darf. Die Dauer eines Einzelexperiments muß relativ kurz sein. Die obere Grenze der Vorschubgeschwindigkeit wird durch das Durchtrittsverhalten des untersuchten Systems und/oder die apparativen Bedingungen gesetzt. Im Zusammenhang damit sei auf die Problematik des nicht kompensierbaren Ohm'schen Widerstandes hingewiesen⁴⁵⁾.

Das Single-Sweep-Voltamogramm umfaßt den linearen Potentialstieg eines Sägezahns vom Startpotential (E_i) bis zu einem vorgegebenen Endpotential (E_f). Der resultierende Strom beim Sprung zurück zum Ausgangspotential wird jedoch nicht registriert (Abb.8a).

Kehrt man die Richtung der Spannungsänderung zur Zeit $t = \tau$ um (Umkehrpotential E_λ), d.h. zwingt man der Arbeitselektrode ein Dreieckssignal auf, wird die Methode Cyclische Voltametrie genannt. Das Endpotential der Messung ist meist zugleich ihr Ausgangspotential (Abb.8b).

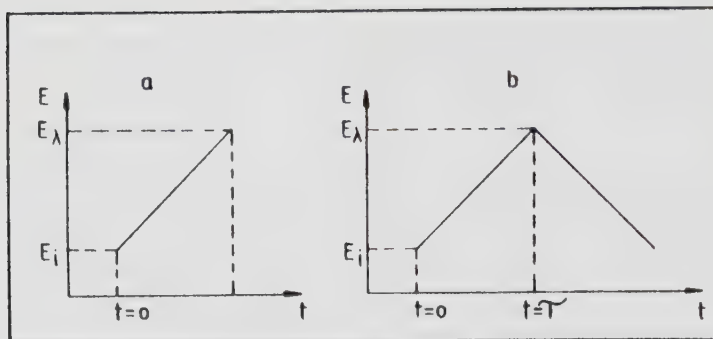


Abb.8: Spannungsvorschub in Abhängigkeit von der Zeit beim a) SV-, b) CV-Experiment.

Der durch die Zelle fließende Faraday-Strom ist von der anliegenden Spannung sowie dem Massentransport der elektroaktiven Teilchen abhängig. Sobald die Spannung erreicht ist, bei der der Teilchenumsatz beginnt, bildet sich vor der Elektrode ein Konzentrationsgefälle des Depolarisators aus. Der Konzentrationsgradient nimmt mit wachsender Überspannung zunächst zu, d.h. der Strom steigt an. Da die Diffusionsschicht jedoch in die Lösung hineinwächst, flacht der Konzentrationsgradient von einem gewissen Zeitpunkt an wieder ab. Der Strom erreicht einen maximalen Wert, den sogenannten Spitzenstrom i_p beim Spitzenpotential E_p , und fällt danach exponentiell mit der Zeit ab.

Keht man den Sweep beim Umkehrpotential E_λ um, so läuft Gleichung (1) von rechts nach links ab. Falls die Durchtrittsreaktion ungehemmt verläuft und keine Folgereaktion die Produktkonzentration herabgesetzt hat, erreicht der Rückstrom die gleiche Peakhöhe wie der Strom der Hinreaktion. Abb.9 zeigt das CV einer reversiblen Redoxreaktion ohne gekoppelte chemische Reaktion (Reduktion von Cobaltincinium).

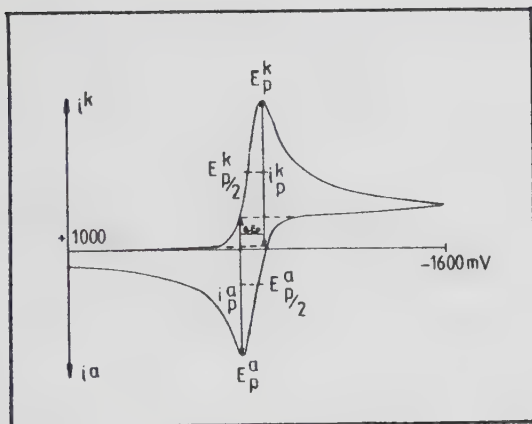


Abb.9: Cyclisches Voltammogramm von Cobalticinium

Zur Charakterisierung der Single-Sweep- und Cyclischen Voltammogramme benutzt man die Spitzenpotentiale E_p^a und E_p^k der entsprechenden Spitzenströme i_p^a und i_p^k bzw. die entsprechenden Potentiale $E_{p/2}^a$ und $E_{p/2}^k$ (Abb.9) der halben Spitzenströme $i_{p/2}^a$ und $i_{p/2}^k$.

Der Strom-Potentialverlauf an der stationären Elektrode wurde für eine ungehemmte und eine total gehemmte Durchtrittsreaktion in der Literatur oft theoretisch behandelt. Für eine ungehemmte Ladungsdurchtrittsreaktion lösten zuerst Randles⁴⁶⁾ und Sevcik⁴⁷⁾ die Fick'schen Gesetze (Kap.2.2.1.) für den Massentransport unter semiinfiniten Diffusionsbedingungen. Sie erhielten für den Spitzenstrom i_p die Beziehung:

$$i_p = K n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c^b \quad (35)$$

K ist die Randles-Sevcik Konstante und v ist die Spannungsänderungsgeschwindigkeit.

Andere Autoren⁴⁸⁾ wählten ein numerisches Verfahren zur Lösung der Diffusionsgleichungen. Dieses ermöglichte ihnen auch die rechnerische Behandlung gehemmter Durchtrittsreaktionen sowie eine Ausdehnung auf die Fälle, in denen homogene chemische Reaktionen mit dem Ladungsdurchtritt gekoppelt sind⁴⁹⁻⁵³⁾.

Nicholson und Shain⁴⁸⁾ lösten die partielle Differentialgleichung des zweiten Fick'schen Diffusionsgesetzes mit einem numerischen Verfahren und erhielten den Strom als eine Funktion $\psi(a, t)$ mit dem dimensionslosen Parameter at , den sie in tabellierter Form angeben.

$$a = \frac{nF}{RT} v \quad (36)$$

$$i = n F A c^b D^{1/2} a^{1/2} \pi^{1/2} \psi(at) \quad (37)$$

Aus den Tabellen entnimmt man für den Spitzenstrom i_p folgende Beziehung ($\pi^{1/2} \psi(at) = 0.4463$):

$$i_p = 0.4463 \frac{F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c^b \quad (38)$$

Im Vergleich mit Gleichung (35) ergibt sich für die Randles-Sevcik Konstante ($T = 298^\circ K$):

$$K = 0.4463 \frac{F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} = 2.69 \cdot 10^5 \left[\frac{\text{Amp sec}}{\text{mol } v^{1/2}} \right] \quad (39)$$

Dieser Wert konnte experimentell bestätigt werden⁵⁴⁾. Den Gleichungen (35) und (38) entnimmt man, daß bei einer ungehemmten Durchtrittsreaktion die Stromfunktion I_p (Gl.40) für einen gegebenen Depolarisator bei bestimmter Temperatur konstant ist.

$$I_p = \frac{i_p}{v^{1/2} c A} \quad (40)$$

I_p hängt von der Temperatur T , der Anzahl der Elektronen n und dem Diffusionskoeffizienten D des jeweiligen Depolarisators ab. Mittels der Stromfunktion I_p lassen sich also Diffusionskoeffizienten D und die Zahl n einer Durchtrittsreaktion bestimmen.

Im Gegensatz zum Spitzenstrom i_p ist das Spitzenpotential E_p unabhängig von der Geschwindigkeit v der Potentialänderung, wie man den tabellierten Strom-Potentialfunktionen⁴⁸⁾ entnehmen kann.

$$E_p = E_{1/2} \pm 1.109 \frac{RT}{nF} \quad (41a)$$

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{0.0285}{n} \quad [V] \text{ bei } 25^\circ\text{C} \quad (41b)$$

Das Spitzenpotential E_p ist bei einer Oxidation um 28.5 mV (25°C) in anodischer Richtung (positives Vorzeichen in Gl. 41a, b) und bei einer Reduktion um diesen Betrag in kathodischer Richtung gegenüber dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ des Redoxgleichgewichtes verschoben. $E_{1/2}$ findet man bei 85.1 % des Spitzenstromes i_p . Für das genauer als das Peakpotential zu bestimmende Potential $E_{p/2}$ beim halben Spitzenstrom $i_{p/2}$ gilt:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 1.09 \frac{RT}{nF} \quad (42a)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.028}{n} \quad [V] \text{ bei } 25^\circ\text{C} \quad (42b)$$

Das negative Vorzeichen entspricht einer Oxidation und das positive Vorzeichen einer Reduktion. Die Differenz zwischen E_p und $E_{p/2}$ wird oft als Kriterium für die Reversibilität der Elektrodenreaktion benutzt³¹⁾. Somit gilt für die ungehemmte Durchtrittsreaktion ohne gekoppelte Reaktion:

$$E_p - E_{p/2} = 2.199 \frac{RT}{nF} \quad (43a)$$

$$E_p - E_{p/2} = \frac{0.0565}{n} \quad [V] \text{ bei } 25^\circ C \quad (43b)$$

Die Anzahl n der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Elektronen haben einen Einfluß auf die Form der Strom-Potential-Kurve. Mit zunehmenden n wird der Peak immer schmaler und die Höhe nimmt zu.

Im Cyclischen Voltamogramm findet man zwei Stromspitzen mit entgegengesetztem Vorzeichen des i_p -Wertes. Sie entsprechen der Reduktion und Oxidation der beiden Formen des Depolarisators. Die Form der Peaks ist identisch mit der eines Single-Sweep Voltamogramms. Die Differenz der Spitzenpotentiale ist abhängig vom Umkehrpotential E_λ des Potential-Sweeps (Abb. 8b). Liegt E_λ um mehr als $100/n$ mV anodischer als $E_{1/2}^{ox}$, so wird die Lage des Rückpeaks E_p^k nahezu unabhängig von E_λ . Es gilt dann:

$$\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = \pm \frac{0.059}{n} \quad [V] \text{ bei } 25^\circ C \quad (44)$$

Das positive Vorzeichen in Gleichung (44) entspricht einer Oxidation und das negative Vorzeichen einer Reduktion. Der Wert der Potentialdifferenz ΔE_p ist ein weiteres Kriterium für die Reversibilität (Hemmung) einer Durchtrittsreaktion (31, 32). Der Spitzenstrom des Rückpeaks (Sweep nach Umkehrpotential E_λ) wird von der Verlängerung des chronoamperometrisch abfallenden Stromes gemessen. In der Literatur sind mehrere Methoden beschrieben worden (48, 55-57).

Für eine ungehemmte Durchtrittsreaktion ohne gekoppelte chemische Reaktionen beträgt das Verhältnis der Spitzenströme der Oxidation (i_p^a) und der Reduktion (i_p^k) Eins. Tritt eine Kopplung mit chemischen Reaktionen auf, so

verkleinert sich das Verhältnis i_p^a/i_p^k (für eine Oxidation). Dieser Wert ist ein recht empfindliches Maß für gekoppelte chemische Reaktionen.

Finden bei einem Depolarisator zwei aufeinanderfolgende Elektronenübertragungen statt, deren Halbstufenpotentiale sich um mehr als $120/n$ mV unterscheiden^{52,53)}, so erhält man im CV-Voltamogramm zwei getrennte Redox-Peakpaare. Rücken die beiden Halbstufenpotentiale näher zusammen, so werden die Verhältnisse komplizierter. In der Literatur sind solche Fälle beschrieben worden^{57,58)}.

Der Spitzenstrom für eine total gehemmte Durchtrittsreaktion ist durch Gleichung (45) gegeben⁴⁸⁾:

$$i_p = 2.98 \cdot 10^5 (\alpha n_a)^{1/2} n_{AD}^{1/2} c^b v^{1/2} \quad (45)$$

n_a bedeutet die effektiv an der Durchtrittsreaktion beteiligten Elektronen, während n die Gesamtzahl der beteiligten Elektronen pro Molekül angibt. Meist gilt:

$$0.3 < \alpha < 0.7 \quad \text{und} \quad n_a \leq n \quad (46)$$

Damit ist der experimentell bestimmbare Spitzenstrom i_p für eine total gehemmte Durchtrittsreaktion kleiner als der für eine ungehemmte Durchtrittsreaktion. Die Stromfunktion I_p ist unabhängig von der Spannungsänderungsgeschwindigkeit v . Die Lage der Strom-Potential-Kurve auf der Potentialachse ist abhängig von der heterogenen Geschwindigkeitskonstante k_s , vom Produkt αn_a und von der Sweepgeschwindigkeit v . Für das Spitzenpotential E_p^a einer Oxidation wurde die Beziehung erhalten^{30,48)}.

$$E_p^a = E_o + \frac{RT}{n_a F} \left[0.78 + 0.5 \ln \left(\frac{D_{Red} \alpha n_a}{RT} \right) + \ln v^{1/2} - \ln k_s' \right] \quad (47)$$

Je kleiner k'_s wird - je gehemmt die Durchtrittsreaktion ist -, um so weiter wird das Spitzenpotential E_p^a in anodischer Richtung verschoben. Die Differenz der Spitzen- oder Halbstufenpotentiale $(E_p)_2 - (E_p)_1$ bei zwei verschiedenen Sweepgeschwindigkeiten v_2 und v_1 beträgt:

$$(E_p)_2 - (E_p)_1 = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1/2} \quad (48)$$

Das Spitzenpotential wird pro zehnfacher Erhöhung von v um $30/\alpha n_a$ mV in anodischer Richtung verschoben (und umgekehrt). Die Form des Strompeaks läßt sich durch die Differenz $E_p^a - E_{p/2}^a$ beschreiben:

$$E_p^a - E_{p/2}^a = 1.857 \frac{RT}{\alpha n_a F} \quad (49a)$$

$$E_p^a - E_{p/2}^a = \frac{0.048}{\alpha n_a} [V] \text{ bei } 25^\circ C \quad (49b)$$

Aus diesen Beziehungen kann sehr einfach näherungsweise das Produkt αn_a bestimmt werden. Im CV-Voltamogramm sind also bei einer total gehemmt Durchtrittsreaktion die Stromspitzen für die Oxidation und Reduktion so weit auseinandergerückt, daß der Rückpeak häufig im betrachteten Potentialbereich nicht mehr auftritt. In Abb. 10 ist ein CV-Voltamogramm für eine total gehemmte Durchtrittsreaktion (B) einem CV-Voltamogramm mit ungehemmter Durchtrittsreaktion gegenübergestellt (A). Man erkennt deutlich die erwarteten vier Unterschiede der Kurve (B) zur Kurve (A):

1. Sie ist kathodisch verschoben.
2. Der Spitzenstrom ist kleiner.
3. Der Peak ist breiter.
4. Es fehlt der Rückpeak.

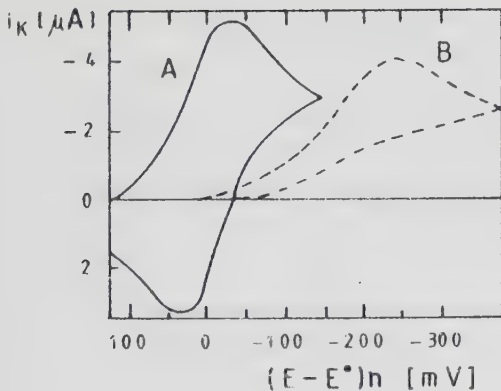


Abb. 10: Theoretisch berechnetes CV-Voltammogramm (Reduktion)

A) ungehemmte Durchtrittsreaktion

B) total gehemmte Durchtrittsreaktion

($k'_s = 10^{-4}$ cm/sec, $\alpha = 0.5$)

Daten: A = $2 \cdot 10^{-2}$ cm²; $D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox}} = 10^{-6}$ cm²/sec.

$v = 1$ V/sec, $E_0 = 0$, $c = 10^{-4}$ Mol/L

Zwischen der ungehemmten und total gehemmten Durchtrittsreaktion liegt ein Bereich, in dem heterogene Ladungsübertragungsgeschwindigkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit der Depolisatoren vergleichbar sind. Dies ist der quasi-reversible Fall der Durchtrittsreaktion (Kap. 2.2.3.). Der Grad der Durchtrittshemmung in Vergleich zum Massentransport ist eine Funktion der Spannungsänderungsgeschwindigkeit v . Bei kleinem v kann die Bruttoelektrodenreaktion rein diffusionskontrolliert sein, während sie mit zunehmender Sweepgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion mitbestimmt wird. Matsuda³⁰⁾ und Nicholson⁴⁹⁾ haben dieses aufgrund der vielen Parameterschwierige Problem behandelt. Nicholson fand für den Bereich von $0.3 < \alpha < 0.7$ eine Korrelation der Potentialdifferenz ΔE_p in der CV-Voltametrie mit einer Funktion δ , die lautet (Oxidation):

$$\delta = \gamma^{\alpha} \frac{k'_s}{\pi^{1/2} D_{Red}^{1/2} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2}} \quad (50)$$

γ symbolisiert das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von beiden Formen des Depolarisators. Die Korrelation ΔE_p zu δ ist tabelliert⁴⁹⁾. In Abb.11 wurde ΔE_p gegen die Funktion δ aufgetragen:

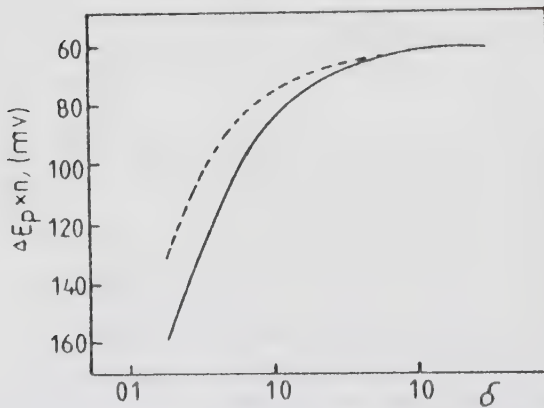


Abb.11: Abhängigkeit der Potentialdifferenz ΔE_p von der Ladungsübertragungsfunktion

—: quasi-reversible Elektrodenreaktion
 ---: unkompensierter Widerstand R_u

Es ist nach Gleichung 50 möglich, bei bekannten Diffusionskoeffizienten des Depolarisators aus der experimentell bestimmter Potentialdifferenz ΔE_p die heterogene Geschwindigkeitskonstante k'_s zu ermitteln. Zur einfacheren Berechnung von k'_s geht man davon aus, daß der Faktor γ^{α} in den meisten praktischen Fällen nahezu gleich Eins ist. Ist k'_s berechnet, so kann die Peakverschiebung eines SV- oder CV-Voltamogramms, die aufgrund der Durchtrittshemmung auftritt, korrigiert werden.

Wird die Funktion δ kleiner als 10^{-3} , so ist die Elektrodenreaktion kinetisch (Durchtrittsreaktion) kontrolliert, wohingegen sie für $\delta > 7$ diffusionskontrolliert wird. Der quasi-reversible Bereich (kinetisch- und diffusionskontrolliert) der Elektrodenreaktion liegt also zwischen $10^{-3} < \alpha < 7$. In Abb.12 ist ein Cyclisches Voltamogramm, welches bei reversibler Elektrodenreaktion erhalten wird, einem CV-Voltamogramm, das für eine quasi-reversible Elektrodenreaktion berechnet wurde, gegenübergestellt⁴⁹⁾.

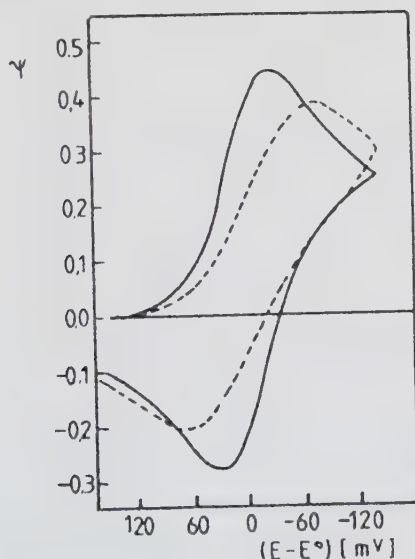


Abb.12: Cyclische Voltamogramme bei verschiedenen δ -Werten (Reduktion)

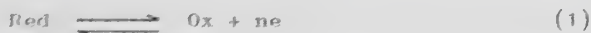
—: $\delta = 7$, $\alpha = 0.5$
 ---: $\delta = 0.25$, $\alpha = 0.5$
 $\Delta E_p = 141 \text{ mV}$

Mit abnehmender Ladungsübertragungsfunktion δ vergrößert sich die Peakpotentialdifferenz ΔE_p und die kathodischen wie anodischen Spitzenströme nehmen ab. Wie man der Abb. 11 entnehmen kann, werden ähnliche Effekte auch durch den unkom-pensierten Widerstand R_u erzeugt.

2.4.2. Strom-Potential-Beziehungen mit gekoppelten chemischen Reaktionen

In der Elektrochemie von organischen Substanzen sind häufig homogene chemische Reaktionen mit der Elektrodenreaktion gekoppelt^{10,31)}. Mittels der CV-Voltametrie gelingt es dabei sehr schnell, einen qualitativen Einblick in die Brutto-reaktion zu bekommen, da intermediär entstehende Stoffe oft elektroaktiv sind und dadurch erkannt werden können. Die Sweepgeschwindigkeit v ist meist über mehrere Dekaden vari-ierbar, womit Zwischenprodukte mit sehr unterschiedlicher Stabilität entdeckt werden können⁵⁹⁻⁶¹⁾. Nicholson, Shain^{48, 50,52)} und Saveant et al.^{64,62,63)} haben die Diffusionsglei-chungen für die verschiedensten gekoppelten chemischen Reak-tionen gelöst und so brauchbare quantitative Aussagen erhal-ten, um Werte für die kinetischen Parameter der chemischen Reaktion zu ermitteln. Die Spannungsänderungsgeschwindigkeit stellt dabei eine der wichtigsten experimentellen Variablen dar. Aus der Verschiebung des Spitzenpotentials E_p mit v läßt sich schnell auf die Art der chemischen Reaktion schlies-sen⁶⁴⁾. Eine brauchbare quantitative Methode ist die Bestim-mung der chemischen Reaktionsparameter aus dem Verhältnis der Spitzenströme in der Cyclischen Voltametrie^{48,53,64)}. Es ist dabei zu beachten, daß insbesondere in aprotischen Lösungsmitteln und an Feststoffelektroden Komplikationen durch eine Hemmung der Elektrodenreaktion oder durch den unkom-pensierten Widerstand R_u auftreten.

2.4.2.1. Die irreversible Folgereaktion 1.Ordnung (LC)^{48,62)}



Der Depolarisator Red wird in einer ungehemmten Durchtrittsreaktion zum Produkt Ox oxidiert. Ox reagiert in einer irreversiblen chemischen Reaktion 1.Ordnung oder pseudo-1.Ordnung zum elektroinaktiven Produkt Z ab. Die Charakteristik der Strom-Potential-Kurve beruht auf dem kinetischen Parameter k_f/a , wobei a proportional der Spannungsänderungsgeschwindigkeit v ist (Gl.35). Ist k_f/a klein, so wird das CV-Voltamogramm nicht durch die chemische Folgereaktion beeinflusst und man erhält ein normales Voltamogramm einer reversiblen Elektrodenreaktion. Wird k_f/a groß, so ist das Spitzenpotential abhängig von der Sweepgeschwindigkeit v , da die Elektrodenreaktion nun kinetisch kontrolliert ist.

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \left[0.78 - \ln \left(\frac{k_f}{a} \right)^{1/2} \right] \quad (51)$$

Das anodische Peakpotential E_p^a verschiebt sich um $24/n$ mV (25°C) pro zehnfacher Zunahme der Sweepgeschwindigkeit v in anodische Richtung. Die Form des Strompeaks ist schmaler als im ungestörten reversiblen Fall:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{0.048}{n} [v] \quad (52)$$

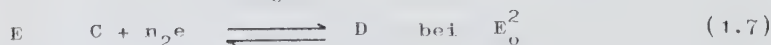
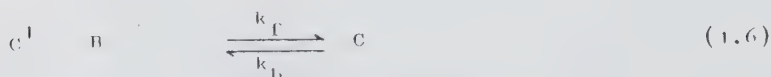
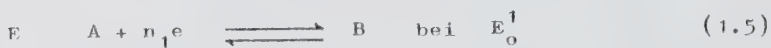
Im kathodischen Rücksweep fehlt die Stromspitze für die Reduktion von Ox, da dieses völlig zu Z abreagiert ist, bevor es wieder reduziert werden kann. Nimmt der kinetische Parameter k_f/a ab, so tritt der kathodische Rückpeak auf. Das i_p^k/i_p^a -Verhältnis hängt stark von kinetischen Parametern ab. Eine Funktion $i_p^k/i_p^a = f(k_f/a)$ kann nicht in expliziter Form erhalten werden. In der Literatur sind aber Arbeits-

kurven beschrieben, die das Verhältnis i_p^k/i_p^a mit dem Parameter $k_f\tau$ korrelieren⁴⁸⁾. τ ist die Zeit des Potentialsweeps vom Normalpotential E_o zum Umkehrpotential E_λ des Dreieck-Potentialimpulses.

$$\tau = \frac{E - E_o}{v} \quad [\text{sec}] \quad (53)$$

i_p^k/i_p^a und τ sind experimentell bestimmbare Größen. Aus Arbeitskurven i_p^k/i_p^a gegen $k_f\tau$ läßt sich die Geschwindigkeitskonstante erhalten. Bei einem großen k_f/a -Wert wird das CV-Voltamogramm qualitativ gleich dem einer total gehemmten Durchtrittsreaktion. Eine Unterscheidung ist möglich, da im Fall des EC-Mechanismus zur Berechnung der Peakbreite $E_p - E_{p/2}$ (Gl.52) und der Peakverschiebung pro Dekade von v (Gl.51) nur die Anzahl n der an der Elektrodenreaktion beteiligten Elektronen benötigt wird. In die Berechnung dieser Größen bei einer total gehemmten Durchtrittsreaktion (Gl.48,49) geht aber noch der Durchtrittsfaktor α ein. Dieser liegt meist zwischen 0.3 und 0.7, so daß der Peak in diesem Fall breiter als 60 mV wird und sich mehr als 42 mV pro Dekade von v verschiebt.

2.4.2.2. Eine zwischen zwei Durchtrittsreaktionen eingebettete chemische Reaktion (ECE)^{50,52)}



Am Beispiel der Reduktion der Substanzen A und C sei der ECE-Mechanismus erläutert. Der Depolarisator A wird in einer reversiblen Durchtrittsreaktion unter Verbrauch von n_1 Elektronen beim Normalpotential E_o^1 zu B reduziert. Die Substanz B reagiert in einer reversiblen oder im Grenzfall irreversiblen ($k_f \gg k_b$) chemischen Reaktion C^1 zum neuen Depolarisator C ab. Dieser wird unter Aufnahme von n_2 Elektronen beim Normalpotential E_o^2 zum Endprodukt D reduziert. Zur weiteren Klassifizierung dient die relative gegenseitige Lage der Potentiale E_o^1 und E_o^2 .

1) E_o^2 kathodisch von E_o^1 ($E_o^2 < E_o^1$)

Man findet zwei aufeinanderfolgende Reduktionsstufen, bei der die Form der ersten Stufe durch die chemische Reaktion C^1 bestimmt wird. Dies entspricht dem EC-Mechanismus. Die Stromfunktion der zweiten Stufe hängt davon ab, wie schnell der Depolarisator C gebildet wird.

2) E_o^2 anodisch von E_o^1 ($E_o^2 > E_o^1$)

Der Depolarisator C wird leichter reduziert als der primär eingesetzte Depolarisator A. Dieser Fall ist sehr kompliziert. Er wurde in der Literatur ausführlich behandelt^{50,69}). Hier sollen nur die qualitativen Ergebnisse in der CV-Voltametrie geschildert werden. Im kinetisch kontrollierten Bereich der Redoxreaktion $A \rightleftharpoons B$ findet man den normierten Spitzenstrom (Gl.39) I_p größer als der beteiligten Elektronenzahl n_1 entspricht. Er liegt zwischen den Werten einer n_1 -Elektronenstufe und einer $(n_1 + n_2)$ -Elektronenreduktion. Erhöht man die Sweepgeschwindigkeit v , verringert man also die Zeit, die für den Ablauf der chemischen Reaktion $B \rightleftharpoons C$ zur Verfügung steht, so werden während der Meßzeit nicht mehr so viele Teilchen C gebildet, d.h. der Strom I_p nimmt ab. Im Grenzfall erhält man die normale reversible Stufe der Reduktion von A. Der große Vorteil der CV-Voltametrie liegt in diesem Fall darin, daß der Peak

des Redoxpaares $C \rightleftharpoons D$ im Wiederholungssweep gegenüber dem primären Redoxpaar $A \rightleftharpoons B$ in anodischer Richtung verschoben ist. Dies ist bei anderen elektrochemischen Methoden nicht der Fall. Die Spitzenströme des Redoxpaares $C \rightleftharpoons D$ sind abhängig von der Sweepgeschwindigkeit v (Meßzeit). Mit zunehmendem v werden die Peaks kleiner. Das Redoxpaar $A \rightleftharpoons B$ verhält sich ähnlich wie beim Vorliegen eines einfachen EC-Mechanismus! Ist die Geschwindigkeit der Reaktion $B \rightleftharpoons C$ groß, so findet man keinen anodischen Rückpeak. Mit zunehmender Sweepgeschwindigkeit v nimmt die Peakhöhe der Oxidation von B zu. Das Peakpotential E_p^k der Reduktion von A wird mit zunehmenden v in kathodischer Richtung verschoben. Die Werte der Peakbreite $E_{p/2} - E_p$ liegen zwischen $58/n$ mV für den diffusionskontrollierten Peak und $48/n$ mV für den kinetisch kontrollierten Peak. Wird die chemische Reaktion $B \rightleftharpoons C$ sehr schnell, reagiert B praktisch schon in der Doppelschicht zu C, so erhält man eine Stromspitze ohne Rückpeak, dessen I_p -Wert der Elektronensumme $n_1 + n_2$ und dessen Peakbreite dem Wert $48/(n_1 + n_2)$ mV entspricht. Diese Stromspitze hängt in ähnlicher Weise von der Variablen v ab, wie eine quasi-reversible $(n_1 + n_2)$ Elektronenstufe⁶³⁾.

2.5. Thermodynamische Grundlagen

Zwischen der freien Reaktionsenthalpie der Bruttoelektrodenreaktion und dem Halbstufenpotential gilt folgende Beziehung:

$$\Delta G_R = -nFE_{1/2} \quad (54)$$

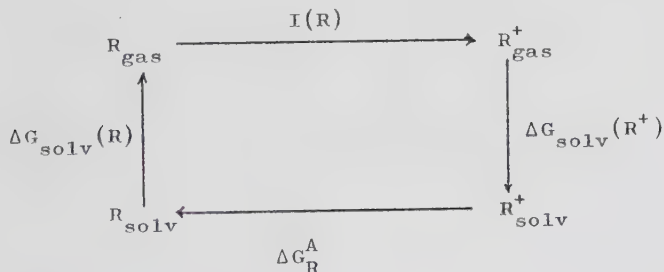
Dieser Ausdruck bezieht sich auf das Gesamtsystem aus Arbeits- und Bezugs elektrode. Er läßt sich deshalb aufspalten in:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^A + \Delta G_R^B = \Delta G_R^A + K \quad (55)$$

A: Arbeitselektrode, B: Bezugselektrode

Die konstante Größe ΔG_R^B besitzt für die Bezugselektrode Ag/Ag Cl/N(CH₃)₄Cl ges. in Benzonitril den Wert K = 4.2 eV⁶⁶⁾.

Nach einem Born-Haberschen Kreisprozeß gilt:



gilt:

$$\Delta G_R^A = \Delta G_{solv}(R) + I(R) - \Delta G_{solv}(R^+) \quad (56)$$

Darüber hinaus ist noch die Arbeit $F\chi$ zu berücksichtigen, die zur Überwindung der Dipolschicht in der Phasengrenzfläche aufgebracht werden muß.

$$W = z F\chi \quad (57)$$

W: Arbeit, z: Ladung des Teilchens, χ : Oberflächenpotential

Damit ergibt sich ΔG_R^A zu:

$$\Delta G_R^A = \Delta G_{solv}(R) + I(R) - \Delta G_{solv}(R^+) - F\chi \quad (58)$$

und ΔG_R :

$$\begin{aligned}\Delta G_R &= nF E_{1/2}^{Ox} \\ &= \Delta G_{solv}(R) - \Delta G_{solv}(R^+) + I(R) - F\chi + K \quad (59)\end{aligned}$$

Die Differenz zwischen den Solvatierungsenergien von R^+ und R nennt man die differentielle wahre freie Solvatisierungsenergie $\delta\Delta G_{solv}$ des Ions R^{+67}). Diese Beziehung impliziert die Näherung, daß die Solvatisierung in erster Linie durch elektrostatische Wechselwirkungen zustande kommt, so daß ΔG_{solv} des ungeladenen Teilchens vernachlässigbar klein wird.

Durch ein analoges Vorgehen erhält man den Zusammenhang zwischen ΔG_R und dem Reduktionshalbstufenpotential.

$$\Delta G_R = -nF E_{1/2}^{Red} = -\delta\Delta G_{solv}(R^-) - EA - F\chi + K \quad (60)$$

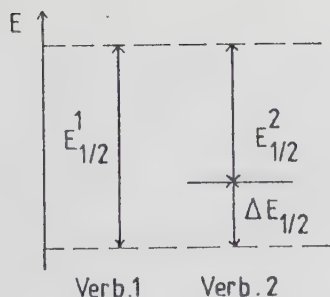
Im allgemeinen bezieht man $F\chi$ in die Konstante K ein, so daß man mit $K + F\chi = K'$ erhält:

$$\Delta G_R = nF E_{1/2}^{Ox} = -\delta\Delta G_{solv}(R^+) + I(R^+) + K' \quad (61)$$

und:

$$\Delta G_R = -nF E_{1/2}^{Red} = \delta\Delta G_{solv}(R^-) - EA(R) + K' \quad (62)$$

An diesen Gleichungen wird deutlich, daß die Differenz der Oxidationshalbstufenpotentiale zweier verschiedener Substanzen einerseits auf unterschiedlichen Ionisierungspotentialen und andererseits auf unterschiedlichen Solvatationen beruht.



$$E_{1/2}^1 \approx -\delta\Delta G_{\text{solv}}(1) + I(1)$$

$$E_{1/2}^2 \approx -\delta\Delta G_{\text{solv}}(2) + I(2)$$

Da die Ionisierungspotentiale näherungsweise den Differenzen der π -Energien der ungeladenen Teilchen und der einfach positiv geladenen Ionen entsprechen, können sie berechnet werden. Mißt man $E_{1/2}^{\text{Ox}}$, so kann näherungsweise $\delta\Delta G_{\text{solv}}(R^+)$ bestimmt werden, wenn das Ionisierungspotential bekannt oder berechenbar ist.

2.6. Wechselstrom (AC)-Voltametrie⁶⁸⁾

Die wachsende Bedeutung der Wechselstromverfahren in der Elektrochemie (Impedanz- und Admittanzmessungen verschiedenster Art, Messung von Dielektrizitätskonstanten, Hochfrequenztitration usw.) zeigt sich auch in der modernen Entwicklung der Voltametrie.

2.6.1. Das AC-Experiment⁶⁹⁾

Die ersten Versuche einer Wechselstromvoltametrie (Polarographie an der tropfenden Quecksilberelektrode) stammen von Müller, Gaman, Droz und Petras⁷⁰⁾, die einer Gleichspannung eine sinusförmige Wechselspannung überlagerten und auf einem Oszillographenschirm den Wechselstrom betrachteten. Ursprünglich diente diese neue Methode, um in der DC-Technik statt Stromstufen Stromspitzen zu liefern. Stromspitzen lassen sich besser auswerten als Stufen und erhöhen somit das Auflösungsvermögen einer Methode. Als Maß für das Auflösungsvermögen kann man direkt die Differenz der Halbstufenpotentiale zweier Depolarisatoren nehmen, die noch mit befriedigender Genauigkeit qualitativ auflösbar bzw. quantitativ bestimmbar sind.

Boeke und van Suchtelen^{71,72)} änderten das Verfahren dahingehend ab, daß sie nicht mehr Wechselstrom selbst, sondern die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung mit Hilfe von Lissajous-Figuren darstellten. Die Phasenverschiebung hat beim Halbstufenpotential ein Minimum und ist eindeutiger ablesbar als die von Müller und Mitarbeitern⁷⁰⁾ benutzte Verzerrung der Sinusform.

Die ersten Anwendungen der Wechselstrompolarographie auch für quantitative analytische Messungen wurden von McAleavy⁷³⁾ und wenig später von Breyer und Gutmann^{74,75)} veröffentlicht. Das Prinzip geht aus Abb.13 hervor.

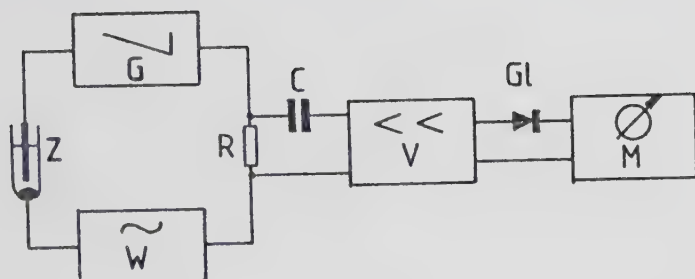


Abb.13: Prinzipschaltbild der Wechselstromvoltametrie

Der voltametrische Stromkreis unterscheidet sich, wenn man zunächst von der Wechselspannungsquelle W absieht, nicht von dem in der Gleichstromvoltametrie bekannten: In der Zelle Z liegt die linear anwachsende Gleichspannung G. Der daraus resultierende Gleichstrom durchfließt den Arbeitswiderstand R und erzeugt an ihm einen Spannungsabfall, der im Falle der Gleichstromvoltametrie nach geeigneter Verstärkung S mit Hilfe des Meßinstruments M registriert wird. Bei der Wechselstromvoltametrie wird nun lediglich in Reihe zu der allgemeinen Gleichspannung eine Wechselspannung W geschaltet. An der Zelle liegt also eine mit einer Wechselspannung modulierte Gleichspannung an. Der nun fließende Strom ist natürlich wesentlich durch die überlagerte Wechselspannung mitbestimmt, da er nicht mehr nur durch den reinen Ohm'schen Widerstand, sondern durch die Impedanz des ganzen Kreises beeinflusst wird. Außerdem sind die elektrochemischen Vorgänge an der Elektrode anders geartet als beim Anlegen einer reinen Gleichspannung. Formal kann man sich den Gesamtstrom aufgeteilt denken in einen Gleich- und einen Wechselstrom-Anteil. Gemessen wird nur der Wechselstrom, was sich recht einfach dadurch bewerkstelligen läßt, daß man zwischen Arbeitswiderstand R und Verstärker S einen Trenn-

kondensator C einfügt, der bei geeigneter Dimensionierung die Gleichspannung völlig abblockt, für den Wechselstrom aber nur einen kleinen Widerstand darstellt. Die Meßspannung wird dann in S verstärkt, mit einem Gleichrichter Gl gleichgerichtet und im Meßinstrument M gemessen. Das Voltamogramm beschreibt die Abhängigkeit des Wechselstroms i von der anliegenden Gleichspannung E . Wie Abb. 14 schematisch zeigt, findet man an Stelle der gewohnten Stufe eine charakteristische Spitze, wobei das Spitzenpotential mit dem Halbstufenpotential des Gleichstromvoltamogramms übereinstimmt. Das Stromstärkenmaximum entsteht direkt durch den Elektrodenvorgang, d.h. durch eine periodische Folge entgegengesetzter Durchtrittsreaktionen, wobei der Depolarisator dauernd zwischen seiner oxidierten und reduzierten Form hin und her pendelt.

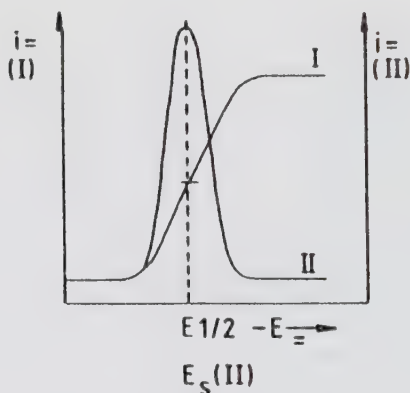


Abb. 14: Schematische Darstellung einer voltametrischen Gleichstromstufe (I) und der entsprechenden Wechselstromspitze (II).

Lediglich als Hilfsvorstellung soll die Abb.15 dienen, um sich den Stromverlauf mit wachsender Spannung vorzustellen. Eine Wechselspannung i_1 wird am Halbstufenpotential $E_{1/2}$ der i - E -Kurve des DC-Experiments gespiegelt und ergibt die verstärkte Wechselspannung i_2 . Die Spannung i_1 wird am linearen Stück der Kurve, das ist der Bereich am Halbstufenpotential, am meisten verstärkt, im Bereich des Diffusionsgrenzstromes und im flachen Bereich vor dem Halbstufenpotential gar nicht. Ist die i - E -Kurve im ganzen flacher (gehemmtes System), wird ebenfalls weniger verstärkt. Die Abb.14 erlaubt qualitativ die gleichen Aussagen wie bei der Betrachtung der beiden Komponenten des Redoxpaares: Auftreten eines Spitzenstroms, Abnahme des Wechselstroms bei Adsorption bzw. Desorption grenzflächenaktiver Stoffe läßt sich mit diesem Modell nicht erklären und zeigt noch einmal, daß die Modellvorstellung in Abb.15 nur ein Hilfsmittel ist, um einige Aspekte der Wechselstromvoltametrie leichter zu verstehen.

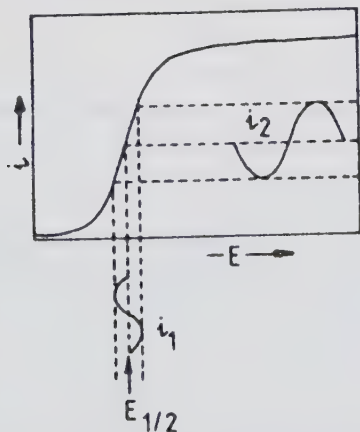


Abb.15: Bestimmung des Halbstufenpotentials durch Überlagerung einer sinusförmigen Wechselspannung nach Müller et al.70)

2.6.2. Zur Theorie der Wechselstrom(AC)-Voltametrie

Während bei Müller die dem Gleichstrom aufmodulierte Wechselspannung lediglich einem analytischen Zwecke diente, nämlich die genauere Bestimmung des Halbstufenpotentials als in der DC-Technik, entwickelte sich die AC-Methode zu einer selbständigen elektrochemischen Untersuchungsmethode weiter. Bauer, Breyer, Cackenberghe, Delahay, Grahame, Kambara, Koutecky, Matsuda, Ershler, Randles und viele andere⁷⁶⁻¹⁰² waren an dieser Entwicklung entscheidend beteiligt, indem sie nicht nur die theoretischen Grundlagen lieferten, sondern auch die Entwicklung der apparativen Technik vorantrieben.

Zur Berechnung einer Strom-Potential-Beziehung geht man ähnlich vor wie bei der CV-Methode. Die berechnete Oberflächen-Konzentration des Depolarisators $c(0,t)$ wird in die umgeformte Nernst'sche Gleichung eingesetzt. Für das zeitabhängige Potential $E(t)$ kann geschrieben werden:

$$E(t) = E_{DC} - \Delta E \sin(\omega, t) \quad (63)$$

E_{DC} : Gleichstrompotential

ΔE : Amplitude der mod. Wechselspannung

ω : Frequenz ($\omega = 2 \pi f$)

Für das reversible Redoxsystem ergibt sich auf diese Weise:

$$i(\omega, t) = \frac{n^2 F^2 A c_o(\infty) (\omega D_o)^{1/2} \Delta E}{4 RT \cosh^2(j/2)} \sin(\omega, t + \pi/4) \quad (64)$$

$$\text{mit } j = \frac{nF}{RT} (E_{DC} - E_{1/2})$$

Für den reversiblen Fall ergibt sich damit eine Phasenverschiebung von 45° für den Faraday-Strom gegen das Eingangssignal. Der Faraday'sche Wechselstrom ist theoretisch proportional $\omega^{1/2}$, $c(\infty)$ und ΔE . Diese Proportionalität ist bei hohen Stromstärken nicht mehr gegeben, weil die experimentellen Bedingungen nicht mehr den Annahmen der Theorie entsprechen. Vor allem spielt hier der unkompensierbare Widerstand R eine bedeutende Rolle¹⁰¹⁾.

Für $E_{DC} = E_{1/2}$ ergibt sich das Maximum des Spitzenstroms. Damit wird $j = 0$ und $\cosh^2(j/2) = 1$, eingesetzt in die Gleichung für $i(\omega, t)$ (72) ergibt $i_p(\omega, t)$:

$$i_p(\omega, t) = \frac{n^2 F^2 A c_o(\infty) (\omega D_o)^{1/2} \Delta E}{4 RT} \sin(\omega, t + \pi/4) \quad (65)$$

Damit läßt sich schreiben:

$$E_{DC} = E_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \left[\ln \left(\frac{i_p}{i} \right)^{1/2} - \left(\frac{i_p - i}{i} \right)^{1/2} \right] \quad (66)$$

Diese Gleichung beschreibt die Form der Kurve. E_{DC} gegen den Logarithmus der Klammer aufgetragen, ergibt eine Gerade mit der Steigung $118/n$ mV bei 25°C .

Zunächst sollen die in der Wechselstromvoltametrie neu hinzukommenden Parameter, nämlich die Frequenz ($= 2\pi f$) und die Amplitude der überlagerten Wechselspannung (ΔE) interessieren, außerdem natürlich, wieweit diese lineare Abhängigkeit von der Konzentration c tatsächlich erfüllt ist. In den Abbildungen 16 bis 18 sind experimentell gefundene Werte den theoretischen Werten gegenübergestellt.

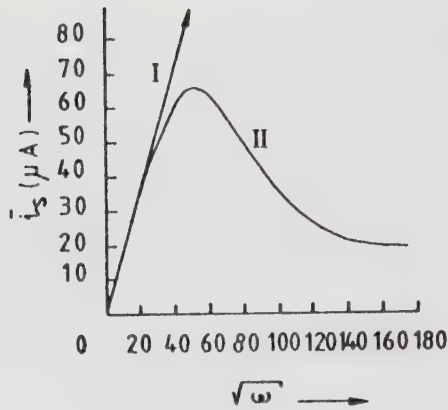


Abb.16: Frequenzabhängigkeit des Spitzenstroms
 I) theoretische Kurve
 II) experimentell nach Breyer et al.⁸¹⁾

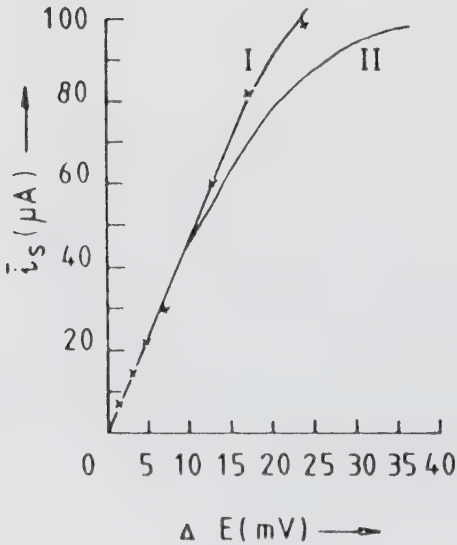


Abb.17: Abhängigkeit des Spitzenstroms von der Amplitude der Wechselspannung
 I) theoretische Kurve
 II) experimentell nach Bauer und Elving⁷⁶⁾

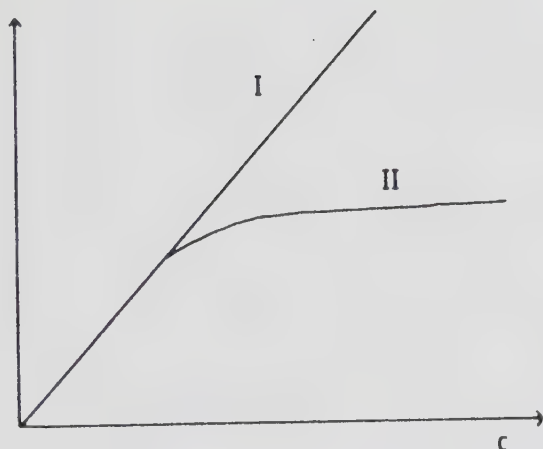


Abb.18: Abhängigkeit des Spitzenstroms von der Konzentration des Depolarisators

- I) theoretische Kurve
- II) experimentell nach Breyer et al.⁸⁰⁾

2.6.3. Die Analyse der Strom-Potential-Kurve

Im AC-Experiment wird der Faraday-Strom i_f , das Spitzenpotential E_p und der Phasenwinkel ϕ_f als Funktion der Frequenz ω , der Gleichspannung E und der Wechselstromamplitude untersucht. Man vergleicht die Beziehungen der gemessenen Größen mit den theoretischen Aussagen. Für die einzelnen Fälle ergeben sich so diagnostische Kriterien⁹²⁾.

a) reversibles System:

E_p unabhängig von ω

die Halbpeakbreite beträgt $90/n$ mV bei 25°C

$i_f(\omega, t)$ ist proportional $\omega^{1/2}$

$\phi_f = 45^\circ$ und unabhängig von ω

Logarithmische Analyse ergibt eine Gerade mit der Steigung $118/n$ mV bei 25°C

b) quasi-reversibles System:

E_p ist unabhängig von ω , wenn $\alpha = 0.5$

$i_f(\omega, t)$ nur bei kleinem ω linear mit $\omega^{1/2}$

Grenzstrom für hohe Frequenzen möglich

$\cot \phi_f$ proportional $\omega^{1/2}$

$\cot \phi_f$ gleich Eins bei kleinen Frequenzen

$\cot \phi_f$ gegen E_{DC} hat ein Maximum

c) irreversibles System:

E_p verschiebt sich kathodisch um $15/n$ mV bei Verzehnfachen der Frequenz

i_p ist bei hohen Frequenzen unabhängig von ω

ϕ_f ist viel kleiner als 45°

Das AC-Signal ist klein und kann in vielen Fällen nicht mehr beobachtet werden.

Die Analyse der Strom-Potential-Kurve im AC-Experiment liefert einen Wert für α . Dabei trägt man den $\cot \phi_f$ gegen das DC-Potential E_{DC} auf und bestimmt $(E_{DC})_{\max}$, das Potential, an dem der $\cot \phi_f$ ein Maximum besitzt. Nach

$$(E_{DC})_{\max} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (67)$$

läßt sich ein Wert für α angeben.

Für den Maximalwert von $(\cot \phi_f)$ ergibt sich:

$$(\cot \phi_f)_{\max} = 1 \pm \frac{(2\omega D)^{1/2}}{k_s \left(\left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^{-\alpha} + \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^{\beta} \right)} \quad (68)$$

$$\text{mit } \beta = 1 - \alpha$$

Gleichung (68) läßt sich nach Bauer et al.⁷⁸⁾ schreiben:

$$(\cot \phi_f)_{\max} = 1 + \frac{1}{k_s} \left(\frac{\omega D}{2} \right)^{1/2} \quad (69a)$$

$$(\cot \phi_f)_{\max} = 1 - \frac{1}{k_s} \left(\frac{\omega D}{2} \right)^{1/2} \quad (69b)$$

Beide Gleichungen (69a, 69b) unterscheiden sich dadurch, daß sich aus Gl. 69a ein Phasenwinkel kleiner als 45° , während sich aus Gl. 69b ein Phasenwinkel größer als 45° ergibt. Nach beiden Gleichungen besteht eine lineare Beziehung zwischen $(\cot \phi_f)_{\max}$ und $\omega^{1/2}$, unabhängig von der Konzentration des Depolarisators.

Aus den Beziehungen (68, 69a, b) für den Maximalwert von $(\cot \phi_f)$ läßt sich k_s bestimmen, wenn D aus einer anderen Technik her bekannt ist, z.B. aus der Beziehung für den Grenzstrom in der DC-Technik.

Für die Analyse des AC-Experiments benötigt man den Faraday'schen Strom $i_f(\omega, t)$. Aus dem Experiment erhält man aber nicht $i_f(\omega, t)$, sondern die Summe aus Faraday'schem und kapazitivem Strom i_c , der durch den ständigen Auf- und Abbau der Doppelschicht an der Elektrode herrührt. Es gilt die Vektorsumme:

$$\vec{i}_t = \vec{i}_f(\omega, t) + \vec{i}_c$$

Die beiden Ströme addieren sich vektoriell. Zwischen beiden besteht eine Phasenverschiebung. Die elektrochemische Zelle läßt sich nämlich im Ersatzschaltbild Abb.19 beschreiben als eine Parallelschaltung zwischen Faraday-Impedanz F und einer Doppelschichtkapazität C . Dazu kommt ein Widerstand R , der auch im Dreielektrodenverfahren unkompensiert bleibt und sich aus dem Widerstand des Elektrolyten zwischen Arbeits- und Bezugselektrode und dem Widerstand der Doppelschicht zusammensetzt.

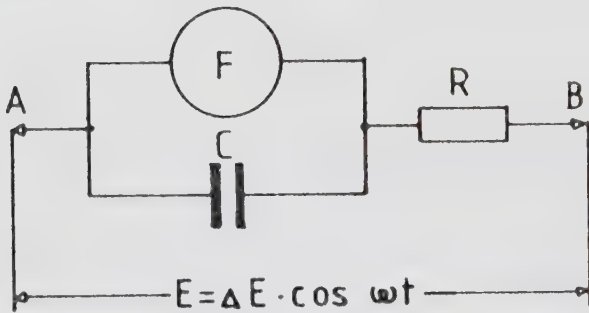


Abb.19: Ersatzschaltbild der elektrochemischen Zelle
C: Doppelschichtkapazität
R: unkompensierter Widerstand
F: Faraday-Impedanz

Der Widerstand R schwächt das Eingangssignal V um den Betrag $i_t R$. Die gesamten vektoriellen Beziehungen gibt Abb.20 an.

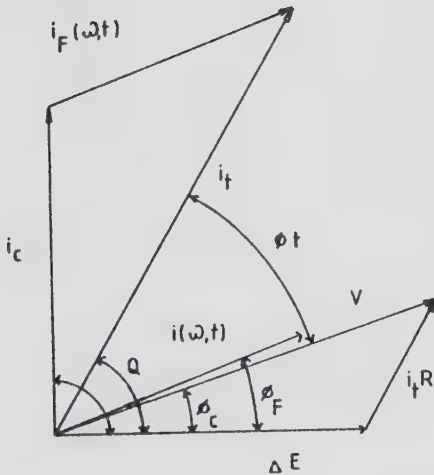


Abb.20: Vektorielle Darstellung der Ströme und Spannungen im AC-Experiment

- V : Amplitude der angelegten Wechselspannung
- ΔE : Amplitude der wirksamen Wechselspannung
- R : Ohm'scher Widerstand (unkompensiert)
- i_t : gesamter Wechselstrom
- i_c : kapazitiver Strom
- $i_f(\omega, t)$: Faraday'scher Strom
- ϕ_f : wirksame Phasenwinkel
- ϕ_t : scheinbarer Phasenwinkel

Normalerweise kennt man die Amplitude der aufmodulierten Wechselspannung V . Man mißt den Gesamtstrom i_t , den Winkel $\hat{\phi}_t$ und R und korrigiert auf ΔE , das wirksame Potential:

$$\Delta E = [V^2 + (i_t \cdot R)^2 - 2 V i_t \cos \hat{\phi}_t]^{1/2}$$

$$\sin \hat{\phi}_c = \frac{i_t R \sin \hat{\phi}_t}{\Delta E}$$

$$\text{mit } Q = \hat{\phi}_c + \hat{\phi}_t$$

Um den Faraday'schen Strom zu berechnen, braucht man neben dem Gesamtstrom i_t noch den Strom i_c :

$$i_f(\omega, t) = [i_t^2 + i_c^2 - 2 i_c i_t \sin Q]^{1/2}$$

$$\cos \hat{\phi} = \frac{i_t \cos Q}{i(\omega, t)}$$

i'_c mißt man in der Zelle ohne Depolarisator und korrigiert auf i_c bei Anwesenheit des Depolarisators nach:

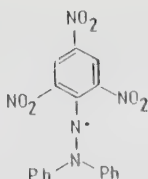
$$i_c = \frac{\Delta E}{\Delta E'} i'_c$$

Dabei sind $\Delta E'$ und i'_c die Werte des reinen Lösungsmittels und Leitsalzes. Diese Korrektur ist notwendig, weil das wirksame Potential $\Delta E'$ ohne Depolarisator einen anderen Wert hat als bei Anwesenheit der elektroaktiven Komponenten.

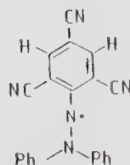
3. Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und ihre Diskussion

DPPH ist ein freies Radikal von bemerkenswerter Beständigkeit, das heute allgemein als paramagnetische Standardsubstanz verwendet wird. Die Elektrodenreaktionen von DPPH sind von Interesse, weil freie Radikale häufig Zwischen- oder Endprodukte von Elektrodenreaktionen sind; so reagieren sie mit dem Lösungsmittel, dimerisieren oder gehen weitere Elektrodenreaktionen ein. Als elektroaktive Modellsubstanz in organischen Lösungsmitteln wurde DPPH von Solon und Bard¹⁰³⁾ vorgeschlagen, als sie entdeckten, daß dieses freie Radikal in Acetonitril, Methanol, Äthanol, Aceton und Dimethylsulfoxid durch eine reversible Einelektronen-Reduktion in ein stabiles Anion und durch eine reversible Einelektronen-Oxidation in ein stabiles Kation übergeht. DPPH wurde von Funt und Gray¹⁰⁴⁾ ebenfalls als Modellsubstanz benutzt, um die Komplexbildungs-Eigenschaften von Tetrahydrofuran (THF) mit der Cyclischen Voltametrie zu untersuchen. Um die elektrochemischen Eigenschaften von DPPH (I) als Standard für andere Hydrazyle benutzen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst das DPPH in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Cyclischen Voltametrie und der Gleichstrompolarographie untersucht.

Durch entsprechende Studien am DPPH-analogen N,N-Diphenyl-2,4,6-tricyanphenyl-hydrazyl (DPTCH) (II) sollte der Einfluß von Nitro- und Cyangruppen auf das elektrochemische Verhalten der Hydrazyle erhalten werden.

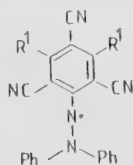


I



II

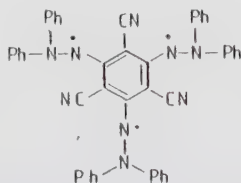
Im N,N-Diphenyl-3,5-dichlor-2,4,6-tricyanphenyl-hydrazyl (Monohydrazyl) (IIIa), 1,3-Bis-(N,N-diphenylhydrazyl)-5-chlor-2,4,6-tricyanbenzol (Bishydrazyl) (IVa) und 1,3,5-Tris-(N,N-diphenylhydrazyl)-2,4,6-tricyanbenzol (Trishydrazyl) (V) standen interessante Modellverbindungen für Poly-Radi-



III

R = F (IIIa)

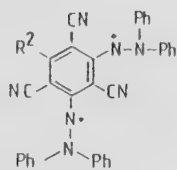
R = Cl (IIIb)



V

kale zur Verfügung. Von all diesen Verbindungen wurde in verschiedenen wasserfreien Lösungsmitteln die durch die Solvatisierung bedingte Stabilität untersucht, die Mechanismen von Oxidation und Reduktion ermittelt und die heterogenen Durchtrittsgeschwindigkeitskonstanten (k_s) mit AC-Technik an Quecksilber- und Platin-Elektroden als Arbeitselektroden bestimmt. Ferner wurde mit unterschiedlich substituierten Bishydrazylen der Einfluß der Substituenten auf die Oxidations- und Reduktionshalbstufenpotentiale verfolgt.

Diese Untersuchungen wurden mit folgenden Verbindungen durchgeführt:



IV

R ²	F	Cl	O-Ph	N ₃	S-Ph	S-C ₆ H ₃₃	NH-C(CH ₃) ₃	NH ₂	NH-Ph	
IV	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>k</u>

3.1. Bezugs Elektroden in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Differenz der Einzelpotentiale an Arbeitselektrode und Bezugs elektrode wird als Halbstufenpotential bezeichnet. Der Vergleich von Halbstufenpotentialen einer Substanz, die in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen werden, erfordert eine Bezugs elektrode, deren Potential nicht vom Lösungsmittel abhängt. Diese Forderung ist in der Praxis nicht realisierbar. Das Redoxsystem Cobalticinium/Cobaltocen erfüllt diese Anforderung noch am besten⁴⁴⁾; daher werden die verwendeten Bezugs elektroden in verschiedenen Lösungsmitteln auf das Halbstufenpotential von Cobalticinium/Cobaltocen in Benzonitril bezogen. Dieses Potential wird gegen [Ag/AgCl/(CH₃)₄NCl ges. in Benzonitril] gemessen ($E_{1/2}^{\text{Red}} = -743 \text{ mV}$)⁴⁴⁾. Das Potential dieses Redoxsystems besitzt in anderen Lösungsmitteln und/oder gegenüber anderen Bezugselektroden andere Werte; sie sind darauf zurückzuführen, daß sich das Einzelelektrodenpotential der Bezugs elektrode ändert. Diese Änderung muß beim Vergleich der Halbstufenpotentialen der verschiedenen Hydrazyle in unterschiedlichen Lösungsmitteln berücksichtigt werden.

Elektrolyt ⁺	Bezugselektrode	E _{1/2} (mV)	ΔE _{1/2} (mV)
EtCl ₂ , 0.1m TBAP	Ag/AgCl[(CH ₃) ₄ NC1 ges.in EtCl ₂]	- 768	+ 25
BN, 0.1m TBAP	Ag/AgCl[(CH ₃) ₄ NC1 ges.in BN]	- 743	0
AN, 0.1m TBAP	Ag/AgCl[(CH ₃) ₄ NC1 ges.in AN]	- 758	+ 15
THF, 0.1m TBAP	Ag[0.1m TBAP in THF]	- 845	+ 102
DMSO, 0.1m TBAP	Ag/Ag ⁺ [0.1m AgClO ₄ in DMSO]	- 1230	+ 487
HMPT, 0.1m TBAP	Ag[0.1m TBAP in HMPT]	- 458	- 285

⁺ EtCl ₂ : 1,2-Dichloräthan	BN : Benzonitril
AN : Acetonitril	THF : Tetrahydrofuran
DMSO : Dimethylsulfoxid	HMPT : Hexamethylphosphor=
TBAP : Tetrabutylammonium- perchlorat	säuretriamid

Tabelle 1: Halbstufenpotentiale von Cobalticinium/Cobaltocen bei Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln und Bezugselektroden

Die großen Potentialdifferenzen ΔE_{1/2} werden durch die offensichtlich sehr unterschiedlichen Bezugselektroden bedingt, deshalb wurde auch Cobalticinium/Cobaltocen in unterschiedlichen Lösungsmitteln einheitlich gegen die Bezugselektrode [Ag/AgCl/(CH₃)₄NC1 ges.in Benzonitril] vermessen.

Die entsprechenden Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Elektrolyt	$E_{1/2}$ (mV)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)
EtCl ₂ , 0.1m TBAP	- 745	+ 10
BN, 0.1m TBAP	- 743	0
AN, 0.1m TBAP	- 748	+ 5
THF, 0.1m TBAP	- 738	- 5
DMSO, 0.1m TBAP	- 733	- 10
HMPT, 0.1m TBAP	- 758	+ 15

Tabelle 2: Halbstufenpotentiale von Cobalticinium/Cobaltocen in verschiedenen Lösungsmitteln gegen Ag/AgCl-Elektrode in Benzonitril

Die $E_{1/2}$ -Werte der Tabelle 2 variieren sehr wenig; die kleinen Differenzen $\Delta E_{1/2}$ sind offensichtlich auf unterschiedliche "liquid junction"-Potentiale zwischen MeBelektrolyt und Bezugselektrode zurückzuführen. Sie liegen in der Größenordnung der Meßgenauigkeit. Das Ergebnis zeigt, daß Cobalticinium/Cobaltocen tatsächlich in allen von uns benutzten Lösungsmitteln annähernd gleich stark solvatisiert ist und daher als Bezugssystem geeignet ist. Um die unterschiedlichen Halbstufenpotentiale der verschiedenen Hydrazyle diskutieren zu können, müssen die Meßwerte mit $\Delta E_{1/2}$ in Tabelle 4 korrigiert werden. In den folgenden Tabellen werden nur korrigierte Halbstufenpotentiale angegeben.

3.2. DPPH:

DPPH kann elektrochemisch oxidiert und reduziert werden. Es wurde mit Hilfe der DC- und CV-Voltametrie in 1,2-Dichloräthan (EtCl_2), Benzonitril (BN), Acetonitril (AN), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) untersucht. Die Kurvenformen in EtCl_2 , BN, AN und DMSO sind prinzipiell gleich. Abb.21, 22 und 23 zeigen als Beispiele die DC-Voltamogramme des DPPH in AN, THF und HMPT.

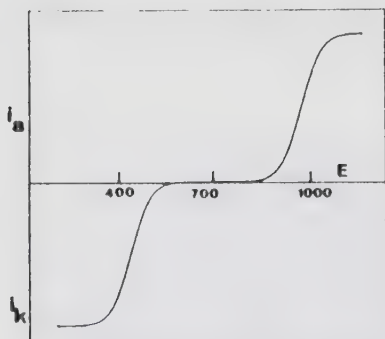


Abb.21: DC-Voltammogramm
des DPPH in AN

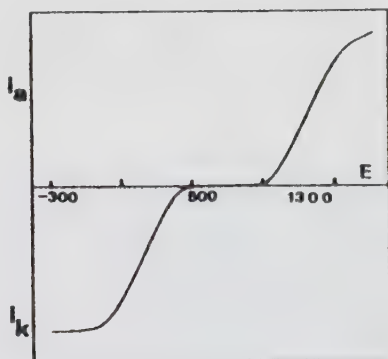


Abb.22: DC-Voltammogramm
des DPPH in THF

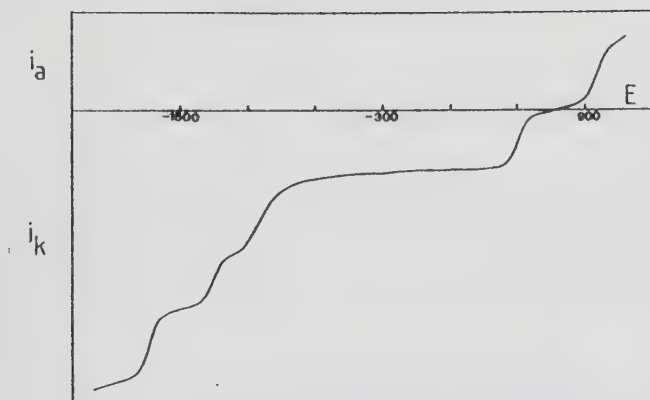


Abb.23: DC-Voltamogramm des DPPH in HMPT.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der DC-Voltametrie des DPPH in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösg.- mittel	DN	Bezugs- elektrode +	$E_{1/2}^O$ (mv)	S^O	$E_{1/2}^R$ (mv)	S^R	$E_{1/2}^O - E_{1/2}^R$ (mv)	lgK
EtCl ₂	0.1	Ag/AgCl	+ 987	67	+372	72	615	10.42
BN	11.9	Ag/AgCl	+ 972	58	+397	61	575	9.75
AN	14.1	Ag/AgCl	+ 982	71	+437	68	545	9.24
THF	20.0	Ag-Draht	+1144	150	+202	155	942	15.97
DMSO	29.8	Ag/AgClO ₄	+ 964	53	+302	58	467	7.92
			+ 980	64	+520	58	460	7.77
HMPT	38.8	Ag-Draht	$E_{1/2}^{R II}$ (mv)	$S^{R II}$	$E_{1/2}^{R III}$ (mv)	$S^{R III}$	$E_{1/2}^{R IV}$ (mv)	$S^{R IV}$
			-1028	92	-1290	53	-1683	72

Tabelle 3: Messergebnisse der DC-Voltametrie des DPPH

DN : Donizitätszahl

K : Semichinon-Bildungskonstante

S^O, S^R : Steigung der logarithmischen Analyse nach Tones

$$S = dE/d \left(\lg \frac{id-i}{i} \right)$$

+ Alle Halbstufenpotentiale sind auf Cobalticinium/Cobaltocen in Benzonitril bezogen (s.Kap.3.1.)

Abbildungen 21a, 22a und 23a zeigen die Cyclischen Voltammogramme (CV) des DPPH in AN, THF und HMPT.

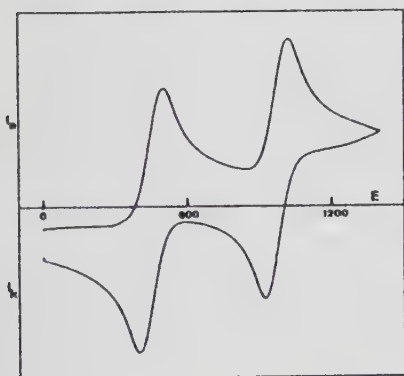


Abb. 21a: CV des DPPH in AN
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

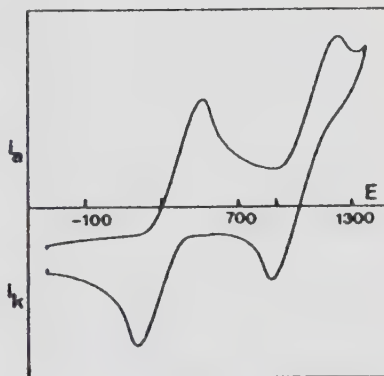


Abb. 22a: CV des DPPH in THF
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

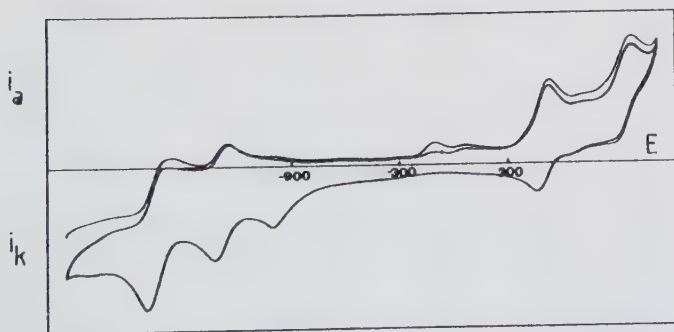


Abb. 23a: Repetatives CV des DPPH in HMPT ($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

Tabelle 4 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der CV-Voltametrie des DPPH in verschiedenen Lösungsmitteln.

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}}$)	EtCl ₂				BN				AN			
	R		O		R		O		R		O	
	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h
30	58	0.97	60	0.97	58	1.01	58	1.01	62	1.03	65	0.96
50	63	0.98	66	0.98	60	1.02	60	1.02	65	1.03	70	0.97
70	65	1.00	70	0.98	67	1.02	65	1.03	72	1.01	75	0.98
90	68	1.00	77	0.97	71	1.02	71	1.03	79	1.00	80	0.99
110	71	1.00	83	0.97	80	1.01	80	1.03	84	1.00	90	1.00
130	77	1.00	89	0.96	92	1.01	87	1.03	86	1.00	92	1.00
150	85	1.02	93	0.96	97	1.00	95	1.03	90	1.00	95	1.00

Tabelle 4: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des DPPH

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}}^{-1}$)	THF			DMSO			HMPT		
	R		O	R		O	R		O
	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)
30	170	0.79	175	55	1.04	59	65	1.03	72
50	245	0.81	250	59	1.03	62	73	1.02	80
70	285	0.83	295	65	1.01	67	83	1.02	85
90	320	0.85	325	71	1.00	72	88	1.00	90
110	345	0.86	345	80	0.98	84	93	1.00	95
130	370	0.88	370	87	0.97	91	103	1.00	100
150	390	0.89	385	95	0.96	97	108	1.00	108

Fortsetzung Tabelle 4: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des DPPH

v : Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs

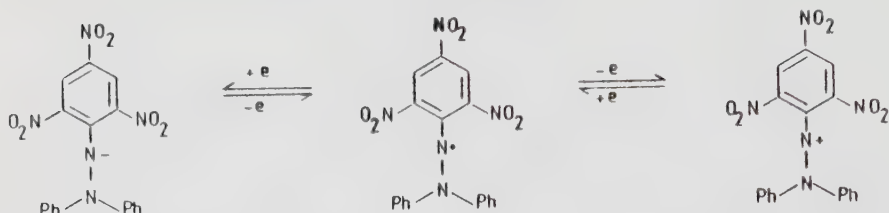
$\Delta E_p^a - E_p^k$

O, R : Oxidations- bzw. Reduktionsstufe

I_p^h : Spitzenstrom des Hinwegs

I_p^r : Spitzenstrom des Rückwegs

In EtCl_2 , BN, AN und DMSO sind Reduktion und Oxidation beim DPPH reversible Einelektronenübergänge.



Die Steigungswerte der logarithmischen Analyse entsprechen den Werten für reversible Einelektronenübergänge. Als zusätzliches Kriterium wurde die Cyclische Voltametrie hinzugezogen. Die Bedingungen für einen reversiblen Einelektronenübergang sind¹⁰⁵⁾:

$$\Delta E_p = 59 \text{ mV} \quad \text{und} \quad \frac{l_p^{\text{rück}}}{l_p^{\text{hin}}} = 1$$

Wie Tabelle 4 zeigt, sind diese Forderungen zumindest für geringe Spannungsvorschubgeschwindigkeiten erfüllt.

In THF sind Reduktion und Oxidation bei DPPH irreversible Einelektronenübergänge. Die Steigungswerte der logarithmischen Geraden (Tab.3) entsprechen den Werten für irreversible Einelektronenübergänge. Auch in der Cyclischen Voltametrie sind die ΔE_p -Werte viel größer als 59 mV und zeigen irreversible Einelektronenübergänge an. Gray et al.¹⁰⁴⁾ haben DPPH in THF mit Cyclischer Voltametrie untersucht. Sie behaupten, daß DPPH in einem reversiblen Einelektronenübergang zum Monokation oxidiert und in drei reversiblen Einelektronenübergängen zum Mono-, Di- und Tri-Anion reduziert wird. Die zweite und dritte Reduktionsstufe befand sich in einem sehr negativen Spannungsbereich (-1,714 V und -2,030 V). Nach der Meinung der Autoren ist dies auf die Reduktion einer Nitrogruppe zurückzuführen. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen haben wir

im Spannungsbereich bis -2,300 V nur eine Reduktionsstufe gefunden, die zudem irreversibel ist. Auch die von uns beobachtete Oxidationsstufe ist irreversibel.

Im HMPT wird DPPH in einem reversiblen Einelektronenübergang zum Mono-Kation oxidiert und in vier Einelektronenübergängen reduziert: die erste Reduktionsstufe ist reversibel, die anderen drei sind irreversibel. Wir nehmen an, daß in der ersten Reduktionsstufe die Hydrazylgruppe zum Mono-Anion reduziert wird und dann in einem stark negativen Spannungsbereich die drei Nitrogruppen in drei irreversiblen Einelektronenübergängen reduziert werden. Nach Maki¹⁰⁶⁾ und Sioda¹⁰⁷⁾ werden Nitrogruppen in nicht wäßriger Lösung zu den entsprechenden Anionen reduziert.

Den Gang der Reduktions-Halbstufenpotentiale beim Übergang von EtCl_2 nach HMPT (mit Ausnahme von THF) findet man bei den Oxidations-Halbstufenpotentialen (wie Tab.3 zeigt) nicht. Die Reduktion wird beim Übergang von EtCl_2 nach HMPT erleichtert, während die Oxidation nahezu unbeeinflusst bleibt. Dieses Verhalten kann als Solvatationseffekt gedeutet werden, worauf bereits andere Autoren^{103,108,109)} hinwiesen.

Anknüpfend an den Haber-Born'schen Kreisprozeß (s.Kap.2.5.) ergibt sich nach Gleichungen 59 und 60:

$$\begin{aligned} F[\Delta E_{1/2}^{\text{Ox}} - \Delta E_{1/2}^{\text{Red}}] &= F[E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{A}) - E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{B})] - F[E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{A}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{B})] \\ &= F[(E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{A}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{A})) - (E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{B}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{B}))] \\ &= -\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^+, \text{A}) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^+, \text{B}) \\ &\quad - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^-, \text{A}) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^-, \text{B}) \end{aligned}$$

$$F[\Delta E_{1/2}^{\text{Ox}} - \Delta E_{1/2}^{\text{Red}}] = [\delta \Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^+, \text{B}) + \delta \Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^-, \text{B})] - \\ [\delta \Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^+, \text{A}) + \delta \Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^-, \text{A})]$$

A, B: verschiedene Lösungsmittel

Der Unterschied von $\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}, \text{A})$ und $G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}, \text{B})$ ist vernachlässigbar:

$$= [\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^+, \text{B}) + \Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^-, \text{B})] - \\ [\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^+, \text{A}) + \Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^-, \text{A})] \quad (70)$$

$E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}} = \Delta E_{1/2}$ ist die Differenz zwischen dem Oxidations- und dem Reduktions-Halbstufenpotential in einem Lösungsmittel. Entsprechend Gleichung 70 wird bei Lösungsmittelwechsel die Summe der Solvatisierungsenergien um so größer, je kleiner die Differenz $\Delta E_{1/2}$ ist. Wie Tab.3 zeigt, nimmt $\Delta E_{1/2}$ beim Übergang von EtCl_2 nach HMPT ab, d.h. die Summe der Solvatisierungsenergien nimmt zu.

Dies steht im Einklang mit dem von V.Gutmann¹¹⁰⁾ aufgestellten Donizitätsmodell. Abb.24a und 24b zeigen den Zusammenhang zwischen dem Halbstufenpotential bzw. $\Delta E_{1/2}$ oder $\lg K$ von DPPH und der Donizitätszahl des Lösungsmittels. Man erhält in diesen Fällen eine eindeutig lineare Beziehung. Danach ist die Summe der Solvatisierungsenergien des DPPH im jeweiligen Lösungsmittel von der Donizitätszahl des Lösungsmittels linear abhängig. Dies deutet darauf hin, daß die Solvation hauptsächlich auf elektrostatischer Wechselwirkung beruht.

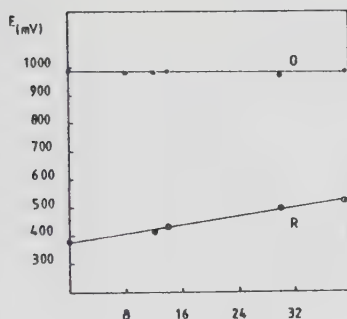


Abb. 24a: Lösungsmittelabhängigkeit der Halbstufenpotentiale des DPPH

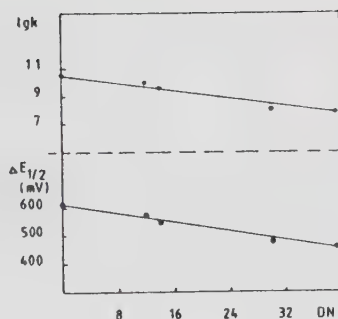


Abb. 24b: $\Delta E_{1/2}$ bzw. $\lg K$ vs. DN-Diagramm

Die außergewöhnlichen Resultate (Tab. 3 und 4) bei der Oxidation und Reduktion von DPPH in THF können dadurch erklärt werden, daß die Solvation von DPPH^+ bzw. DPPH^- in THF durch Ionenpaarbildung gestört wird¹¹¹⁾.

3.3. N,N-Diphenyl-2,4,6-tricyanphenyl-hydrazyl (DPTCH)

Wie DPPH wurde DPTCH durch DC- und CV-Voltametrie in EtCl_2 , BN, AN, THF, DMSO und HMPT untersucht. Die Kurven-Formen in EtCl_2 , BN und AN sind prinzipiell gleich. Abb. 25, 26, 27 und 28 zeigen die DC-Voltamogramme in AN, THF, DMSO und HMPT.

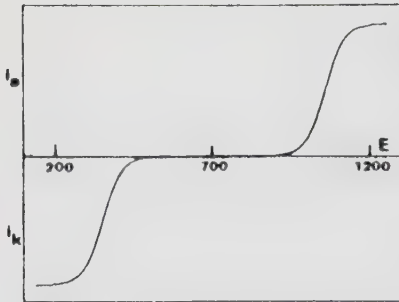


Abb.25: DC-Voltammogramm
des DPTCH in AN

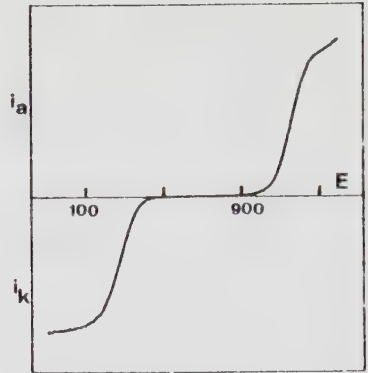


Abb.26: DC-Voltammogramm
des DPTCH in THF

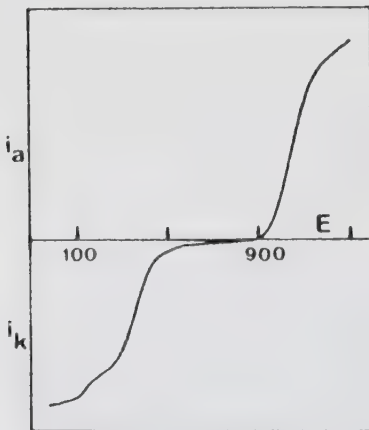


Abb.27: DC-Voltammogramm
des DPTCH in DMSO

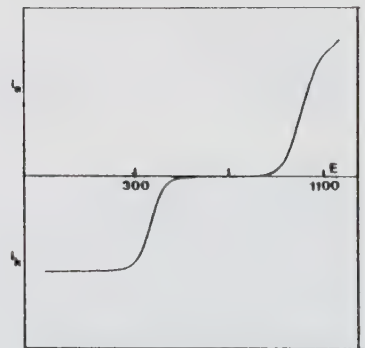


Abb.28: DC-Voltammogramm
des DPTCH in HMPT

Tab.5 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der DC-Voltametrie des DPTCH in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lsg.- mittel	DN	Bezugs- elektrode +	$E_{1/2}^O$ (mv)	S^O	$E_{1/2}^R$ (mv)	S^R	$E_{1/2}^O - E_{1/2}^R$ (mv)	lgK
EtCl ₂	0.1	Ag/AgCl	+1112	66	+265	70	855	14.35
BN	11.9	Ag/AgCl	+1086	57	+322	67	764	12.95
AN	14.1	Ag/AgCl	+1065	66	+350	62	715	12.12
THF	20.0	Ag-Draht	+1165	82	+289	96	876	14.85
DMSO	29.8	Ag/AgClO ₄	+1033	72	+345	56	688	11.66
HMPT	38.8	Ag-Draht	+1005	80	+395	64	610	10.38

Tabelle 5: Meßergebnisse der DC-Voltametrie des DPTCH

DN : Donizitätszahl

K : Semichinon-Bildungskonstante

S^O, S^R : Steigung der logarithmischen Analyse nach Tomes

$$S = dE/d \left(\lg \frac{id-i}{i} \right)$$

+ Alle Halbstufenpotentiale sind auf Cobalticinium/Cobaltocen in Benzonitril bezogen (s.Kap.3.1.)

Abb.25a, 26a, 27a und 28a zeigen die Cyclischen Voltammogramme (CV) des DPTCH in AN, THF, DMSO und HMPT.

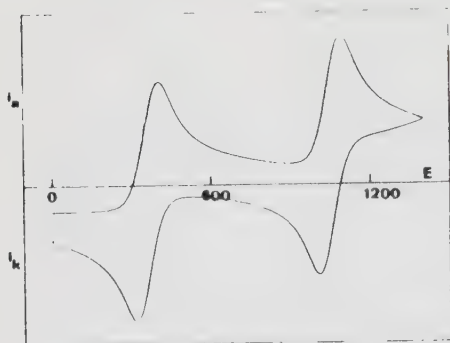


Abb.25a: CV des DPTCH in AN
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

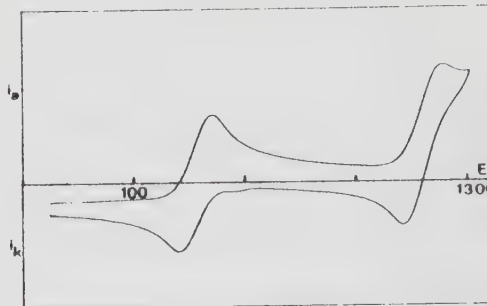


Abb.26a: CV des DPTCH in THF
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

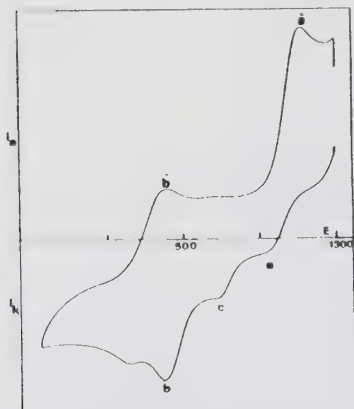


Abb.27a: CV des DPTCH in DMSO
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

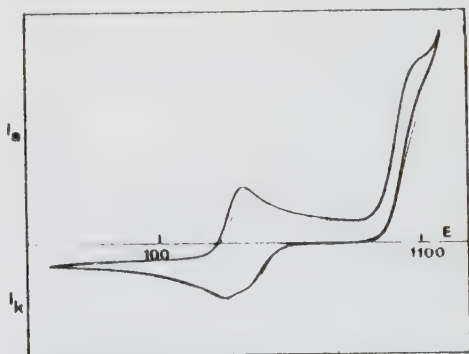


Abb.28a: repetitive CV des DPTCH in HMPT
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

Tab.6 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der CV-Voltammetrie des DPTCH in verschiedenen Lösungsmitteln.

v (mv/sec ⁻¹)	EtCl ₂		BN		
	R		O		O
	ΔE_p^k (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p^a (mv)	I_p^r/I_p^h	
10	67	1.01	65	1.00	60
20	73	1.02	70	1.02	65
30	80	0.99	75	1.01	68
40	85	0.98	80	1.01	68
50	90	0.97	85	1.00	70
60	93	0.98	90	1.00	70
70	97	0.97	95	1.02	73
80	100	0.99	97	1.02	73
90	103	1.00	100	1.01	73
100	105	0.98	105	1.00	73

Tabelle 6: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des DPTCH

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}^{-1}}$)	AN		HMPT		THF	
	R		R		R	
	ΔE_p^k (mv)	$\frac{I_p^r/I_p^h}{\Delta E_p^a}$ (mv)	ΔE_p^k (mv)	$\frac{I_p^r/I_p^h}{\Delta E_p^a}$ (mv)	ΔE_p^k (mv)	$\frac{I_p^r/I_p^h}{\Delta E_p^a}$ (mv)
10	70	1.00	60	1.03	85	0.45
20	72	1.00	70	1.02	92	0.52
30	73	0.99	75	1.03	102	0.65
40	75	0.99	78	1.06	107	0.71
50	75	0.98	80	1.05	117	0.74
60	75	0.98	85	1.06	122	0.76
70	75	0.98	88	1.07	130	0.78
80	78	0.98	90	1.09	135	0.79
90	80	0.98	90	1.08	140	0.81
100	83	0.98	90	1.08	145	0.81

Partsetzung Tabelle 6: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des DPTCH

v : Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs

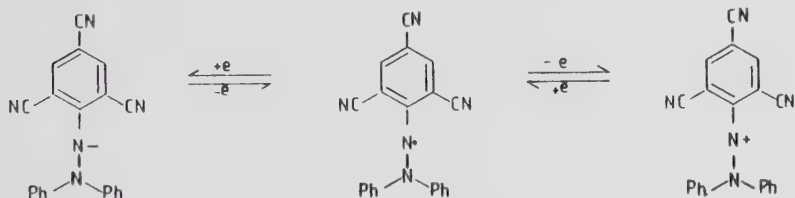
$\Delta E_p^a : E_p^a - E_p^k$

O,R : Oxidations- bzw. Reduktionsstufe

I_p^h : Spitzenstrom des Hinweges

I_p^r : Spitzenstrom des Rückweges

Auch für DPTCH erfolgen Reduktion und Oxidation in EtCl_2 , BN und AN durch reversible Elektronenübergänge:



Wie auch beim DPPH konnte die Reversibilität nachgewiesen werden durch die Steigungswerte der logarithmischen Geraden (Tab.5) und aufgrund der Cyclischen Voltametrie (Tab.6). Auch für diesen Fall ergibt sich bei geringen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten (v) für:

$$\Delta E_p = 59 \text{ mV} \quad \text{und} \quad \frac{I_p^{\text{rück}}}{I_p^{\text{hin}}} = 1$$

In THF erhält man gegenüber DPPH keine prinzipielle Veränderung: sowohl Oxidation als auch Reduktion des DPTCH erfolgen in irreversiblen Einelektronenübergängen, was sich aus den Steigungswerten der logarithmischen Geraden und den ΔE_p -Werten ergibt.

Prinzipielle Unterschiede zwischen DPPH und DPTCH ergaben sich jedoch in DMSO und HMPT.

Für DPTCH in DMSO sind Oxidation und Reduktion reversible Einelektronenübergänge. Dies zeigt sich auch bei der DC-Voltametrie durch die Steigungswerte der log. Geraden (Tab.5). In der CV-Voltametrie (Abb.26a) wird DPTCH zum Mono-Kation oxidiert (Peak a) und zum Mono-Anion reduziert (Peak b). Peak a' und b' sind die Rückpeaks der Oxidation bzw. Reduktion. Beim Rücklauf der Spannung vom positiven zum negativen Potential erkennt man einen neuen Peak c bei

+160 mV. Dieser kommt dadurch zustande, daß das Mono-Kation eine chemische Folgereaktion eingeht und das Produkt dieser Reaktion bei +160 mV reduziert wird. Das Verhältnis zwischen Peak a' und c' ist von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit (v) abhängig: bei größerem v wird a' größer und c kleiner.

Wir erklären diese Beobachtungen folgendermaßen:

DPTCH wird in einem Einelektronenübergang zum Mono-Kation oxidiert. Dieses Kation reagiert dann wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel zu einem elektroaktiven Produkt, das bei +160 mV wieder reduziert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Mono-Kations mit DMSO ist ausreichend klein, daß selbst bei kleinen v (bei denen das Kation Zeit hat, mit dem Lösungsmittel zu reagieren) nicht alles reagiert. Es bleibt also ein Teil als Mono-Kation übrig, der reduziert wird (Peak a'). Je größer die v, umso mehr Mono-Kation bleibt übrig; d.h. Peak a' wird größer und Peak c wird kleiner⁴⁸⁾.

In HMPT wird DPTCH in einem reversiblen Einelektronenübergang zum Mono-Anion reduziert. Den Beweis für Reversibilität haben wir sowohl aus den Steigungswerten der logarithmischen Geraden als auch aus ΔE_p und $I_p^{rück}/I_p^{hin}$ erhalten. Die Oxidation von DPTCH erfolgt in einem irreversiblen Einelektronenübergang zum Mono-Kation, welches mit dem Lösungsmittel weiterreagiert. Diese chemische Folgereaktion zeigt sich auch in einem größeren Diffusionsstrom bei der DC-Voltametrie⁴⁸⁾. Die CV-Voltametrie zeigt, daß der Rück-Peak bei der Oxidation fehlt, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit des Mono-Kations mit dem Lösungsmittel (HMPT) ist sehr groß. Das Reaktionsprodukt des Mono-Kations mit HMPT ist elektroinaktiv, deshalb sieht man keinen anderen Peak im Cyclischen Voltammogramm.

Beim Übergang von $EtCl_2$ zu HMPT (mit Ausnahme von THF) ist die Änderung der Reduktions-Halbstufenpotentiale nicht identisch mit der Änderung der Oxidations-Halbstufen-

potentiale. Wie Tab.5 zeigt, wird sowohl die Reduktion als auch die Oxidation erleichtert. Entsprechend Gleichung 70 werden bei Lösungsmittelwechsel die Summe der Solvatisierungsenergien um so größer, je kleiner die Differenz $\Delta E_{1/2}$ ist. Wie Tab.5 zu entnehmen ist, nimmt $\Delta E_{1/2}$ beim Übergang von EtCl_2 zu HMPT ab, d.h. die Summe der Solvatisierungsenergien nimmt zu.

Der Zusammenhang zwischen dem Halbstufenpotential bzw. $\Delta E_{1/2}$ oder $\lg K$ von DPTCH und der Donizitätszahl des Lösungsmittels ist in Abb.29a und 29b gezeigt. Man erhält in diesen Fällen eine eindeutig lineare Beziehung. Demnach ist die Summe der Solvatisierungsenergien des DPTCH in einem bestimmten Lösungsmittel von der Donizitätszahl dieses Lösungsmittels abhängig. Dies deutet wieder darauf hin, daß die Solvation hauptsächlich auf elektrostatischer Wechselwirkung beruht.

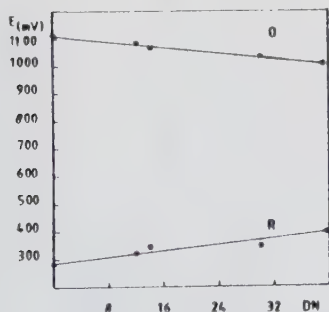


Abb.29a: Lösungsmitte labhän-
gigkeit der $E_{1/2}$
des DPTCH

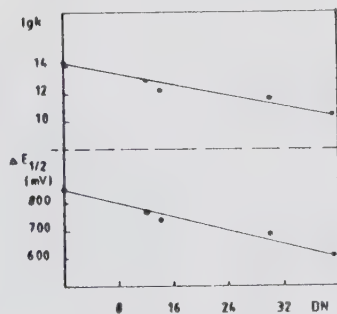


Abb.29b: $\Delta E_{1/2}$ bzw. $\lg K$ vs.
DN-Diagramm

3.4. Vergleich der Meßergebnisse des DPPH und DPTCH

Die Meßergebnisse der beiden Radikale in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tab.7 zusammengefaßt.

Lös.- mittel	DN	DPPH			DPTCH				
		$E_{1/2}^O$ (mv)	$E_{1/2}^R$ (mv)	$E_{1/2}^O - E_{1/2}^R$ (mv)	lgK	$E_{1/2}^O$ (mv)	$E_{1/2}^R$ (mv)	$E_{1/2}^O - E_{1/2}^R$ (mv)	lgK
EtCl ₂	0.1	+ 987	+372	615	10.42	+1112	+265	855	14.35
BN	11.9	+ 972	+397	575	9.75	+1086	+322	764	12.95
AN	14.1	+ 982	+437	545	9.24	+1065	+350	715	12.12
THF	20.0	+1144	+202	942	15.97	+1165	+289	876	14.85
DMSO	29.8	+ 964	+502	467	7.92	+1033	+345	688	11.66
		+ 980	+520	460	7.77	+1005	+395	610	10.38
HNPT	38.8	$E_{1/2}^{RII}$ (mv)	$E_{1/2}^{RIII}$ (mv)	$E_{1/2}^{RIV}$ (mv)					
		-1028	-1290	-1683					

Tabelle 7: Zusammenfassung der Meßergebnisse des DPPH und DPTCH

$$E_{1/2}^O - E_{1/2}^R = \Delta E_{1/2}$$

DN: Donizitätszahl

K : Semichinon-Bildungskonstante

Anmerkung: Alle Halbstufenpotentiale sind auf Cobalticinium/Cobaltocen in Benzonitril bezogen (s.Kap.3.1.)

Es hat sich gezeigt, daß in allen verwendeten Lösungsmitteln sowohl die Oxidation als auch die Reduktion des DPTCH verglichen mit DPPH erschwert ist. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich. Aufgrund der Substituentenabhängigkeit der Halbstufenpotentiale¹¹²⁾ hätte man eine Absenkung der Oxidationspotentiale und Anhebung der Reduktionspotentiale vorhergesagt.

Der Vergleich der Solvatation von DPPH und DPTCH im gleichen Lösungsmittel sieht folgendermaßen aus:

Nach Gleichungen 59 und 60 gilt:

$$\begin{aligned}\Delta E_{1/2}^{\text{Ox}} - \Delta E_{1/2}^{\text{Red}} &= E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{DPTCH}) - E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{DPPH}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{DPTCH}) + E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{DPPH}) \\ &= (E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}})_{\text{DPTCH}} - (E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}})_{\text{DPPH}} \\ &= -\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPTCH}^+) + I(\text{DPTCH}) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^+) \\ &\quad - I(\text{DPPH}) - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPTCH}^-) - EA(\text{DPTCH}) \\ &\quad + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^-) + EA(\text{DPPH}).\end{aligned}$$

Unter der Voraussetzung, daß $I(R) - EA(R) = k$, gilt weiter:

$$\begin{aligned}(E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}})_{\text{DPTCH}} - (E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}})_{\text{DPPH}} \\ = [\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^+) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPPH}^-)] - \\ [\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPTCH}^+) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{DPTCH}^-)].\end{aligned}\quad (71)$$

Wie Tab.7 zeigt, ist $(\Delta E_{1/2})_{\text{DPTCH}}$ immer größer als $(\Delta E_{1/2})_{\text{DPPH}}$, d.h. die Summe der Solvatisierungsenergien des DPPH ist in allen Lösungsmitteln größer als die des DPTCH. Dies bedeutet, daß das DPPH-Kation besser solvatisiert ist als das DPTCH-Kation. Man kann annehmen, daß die relativ gut polarisierbaren Nitrogruppen wesentlich an der Solvatisierung von DPPH beteiligt sind. Dies könnte auch erklären, weshalb die ungewöhnliche Substituentenabhängigkeit der Redoxpotentiale auftritt.

In HMPT werden die drei Nitrogruppen des DPPH reduziert, wogegen dies bei den Cyangruppen des DPTCH in unserem Meßbereich nicht der Fall ist. Es fällt auf, daß die Halbstufenpotentiale sowohl von DPPH als auch von DPTCH in THF stark von denen in anderen Lösungsmitteln abweichen.

3.5.N,N-Diphenyl-3,5-dichlor-2,4,6-tricyanphenyl-hydrazyl (Monohydrazyl)

Monohydrazyl wurde auch durch DC- und CV-Voltametrie in EtCl_2 , BN, AN, DMSO und HMPT untersucht. Die Kurven-Formen in EtCl_2 , BN und AN sind prinzipiell gleich. Abb.30, 31, 32 und 33 zeigen die DC-Voltamogramme in AN, THF, DMSO und HMPT.

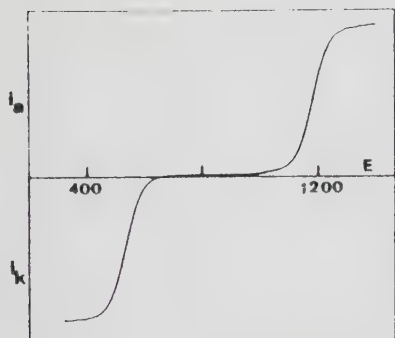


Abb.30: DC-Voltammogramm des Monohydrazyls in AN

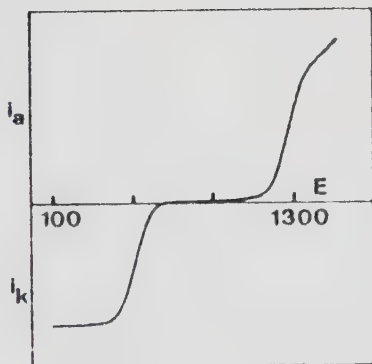


Abb.31: DC-Voltammogramm des Monohydrazyls in THF

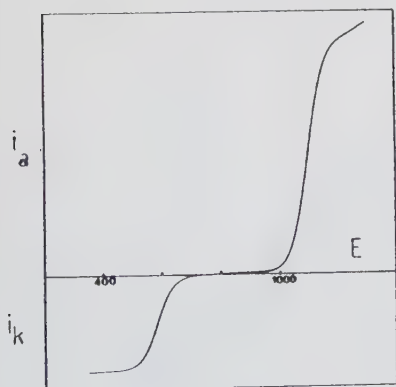


Abb.32: DC-Voltammogramm des Monohydrazyls in DMSO

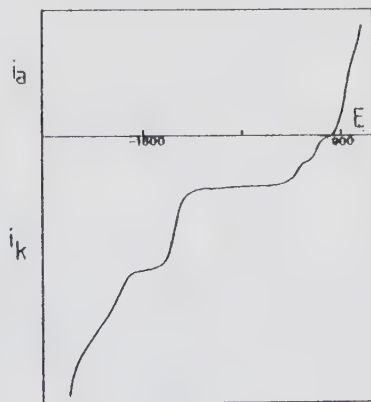


Abb.33: DC-Voltammogramm des Monohydrazyls in HMPT

Tab.8 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der DC-Voltametrie des Monohydrazyls in verschiedenen Lösungsmitteln.

Abb.30a, 31a und 32a zeigen die Cyclischen Voltamogramme (CV) des Monohydrazyls in AN, THF und DMSO.

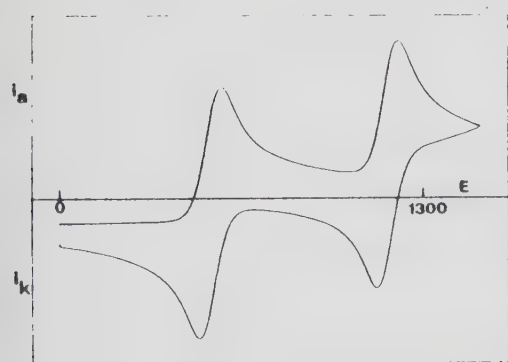


Abb.30a: CV des Monohydrazyls
in AN
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

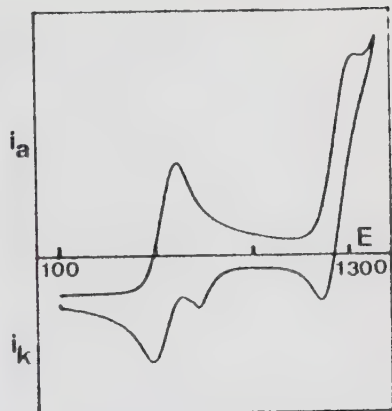


Abb.31a: CV des Monohydrazyls
in THF
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

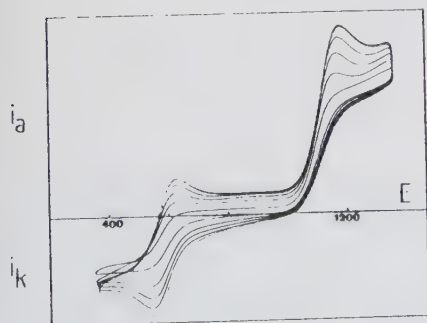


Abb.32a: CV des Monohydrazyls
in DMSO
($v=30, 50, 70$ und
 90 mV sec^{-1})

Tab. 9 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der CV-Voltametrie des Monohydrazyls in verschiedenen Lösungsmitteln.

v ($\text{mv}/\text{sec}^{-1}$)	EtCl_2			BN		
	R		O	R		O
	ΔE_p^k (mv)	$\frac{r}{I_p}/\frac{h}{I_p}$	ΔE_p^a (mv)	$\frac{r}{I_p}/\frac{h}{I_p}$	ΔE_p^a (mv)	$\frac{r}{I_p}/\frac{h}{I_p}$
30	63	1.02	64	1.00	60	1.02
50	68	1.01	69	0.99	62	1.01
70	74	1.00	72	0.98	64	1.00
90	78	1.00	76	0.98	66	1.01
110	83	1.00	82	0.97	72	1.00
130	85	1.00	85	0.97	76	1.00
150	87	1.00	89	0.98	80	1.00

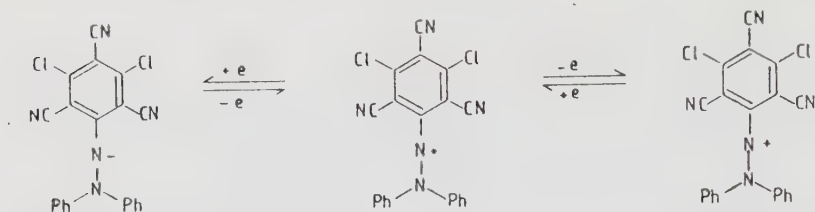
Tabelle 9: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des Monohydrazyls

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}}$)	AN			THF			DMSO	
	R			O			R	
	ΔE_p^k (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p^a (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p^k (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p^k (mv)	I_p^r/I_p^h
30	60	1.00	65	1.01	100	0.76	118	0.76
50	65	0.99	67	0.99	110	0.77	130	0.79
70	70	0.98	70	0.98	120	0.84	150	0.81
90	75	0.97	75	0.98	127	0.85	165	0.85
110	81	0.97	77	0.99	135	0.86	172	0.86
130	83	0.97	80	1.00	143	0.88	180	0.87
150	85	0.97	82	1.00	150	0.88	185	0.88
							55	0.93
							58	0.95
							61	0.96
							65	0.97
							67	0.99
							70	1.00
							75	1.00

Fortsetzung Tabelle 9: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des Monohydrazyls
v : Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs

$\Delta E_p^a - E_p^k$
 O,R : Oxidations- bzw. Reduktionsstufe
 I_p^h : Spitzenstrom des Hinweges
 I_p^r : Spitzenstrom des Rückweges

Oxidation und Reduktion des Monohydrazyls in EtCl_2 , BN und AN erfolgen durch Eielektronenübergang.



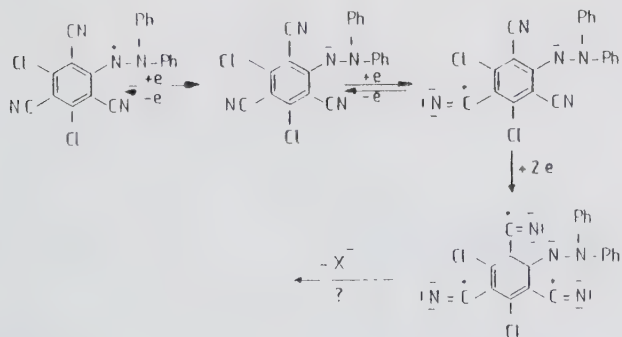
Die Reversibilität dieser Elektronenübergänge konnte nachgewiesen werden durch die Steigungswerte der logarithmischen Geraden (Tab.8) und auf Grund der Cycloschen Voltametrie (Tab.9).

In THF ergibt sich gegenüber DPPH und DPTCH keine prinzipielle Veränderung: sowohl Oxidation als auch Reduktion des Monohydrazyls erfolgen in irreversiblen Eielektronenübergängen, was sich aus den Steigungswerten der logarithmischen Geraden und den ΔE_p -Werten ergibt (Tab. 8 und 9).

In DMSO wird das Monohydrazyl in einem reversiblen Eielektronenübergang zum Mono-Anion reduziert. Den Beweis für die Reversibilität haben wir sowohl aus den Steigungswerten der logarithmischen Geraden als auch aus ΔE_p und $I_p^{\text{rück}}/I_p^{\text{hin}}$ erhalten. Die Oxidation von Monohydrazyl führt in einem Eielektronenübergang zum Mono-Kation, welches mit dem Lösungsmittel weiterreagiert. Diese chemische Folgereaktion zeigt sich auch in einem größeren Diffusionsstrom bei der DC-Voltametrie⁴⁸⁾. Die Cyclische Voltametrie zeigt, daß der Rück-Peak bei der Oxidation fehlt, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit des Mono-Kations mit dem Lösungsmittel (DMSO) ist sehr groß. Das Reaktionsprodukt des Mono-Kations mit DMSO ist elektroinaktiv, deshalb sieht man keinen anderen Peak im Cyclischen Voltammogramm.

In HMPT laufen bei der Oxidation des Monohydrazyls die gleichen Vorgänge ab wie in DMSO; jedoch ist der Elektronenübergang irreversibel. Die Reduktion erfolgt in zwei rever-

siblen Einelektronenübergängen und einem irreversiblen Zweielektronenübergang. Durch die Übertragung des ersten Elektrons entsteht aus dem Radikal das Mono-Anion. Da der zweite Elektronenübergang bei wesentlich positiverem Potential erfolgt als der dritte, ist anzunehmen, daß die Elektronen auf die Cyangruppe übertragen werden, die - flankiert von zwei elektronegativen Chloratomen - besonders leicht reduziert wird. Dieser Einfluß der Chlorsubstituenten kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß in (unsubstituiertem) DPTCH eine Reduktion der Cyangruppen nicht erfolgt. Durch die erhöhte negative Ladung wird das dritte und vierte Elektron gleichzeitig in die beiden einander äquivalenten Cyangruppen in 2- und 5-Stellung übertragen. Nach Rieger¹¹⁴⁾ und Tanekazu Kubota¹¹⁵⁾ werden Cyangruppen in nichtwäßriger Lösung zu den entsprechenden Radikal-Anionen reduziert. Es bleibt offen, ob aus dem Tetra-Anion Anionen eliminiert werden, was häufig bei der elektrochemischen Reduktion von organischen Halogeniden beobachtet wurde.



Im Gegensatz zum DPPH und DPTCH ist beim Übergang von EtCl_2 zu HMPT (mit Ausnahme von THF) die Änderung der Reduktions-Halbstufenpotentiale des Monohydrazyls nahezu identisch mit

der Änderung der Oxidations-Halbstufenpotentiale. Wie Tab.8 zeigt, wird sowohl die Reduktion als auch die Oxidation erwartungsgemäß erleichtert.

Entsprechend Gleichung 70 wird bei Lösungsmittelwechsel die Summe der Solvatisierungsenergien um so größer, je kleiner die Differenz ($E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}}$) ist. Wie Tab.8 zeigt, nimmt diese Differenz beim Übergang von EtCl_2 zu HMPT ab, d.h. die Summe der Solvatisierungsenergien nimmt zu.

Wie auch beim DPPH und DPTCH gilt beim Monohydrazyl eine lineare Beziehung zwischen den Halbstufenpotentialen bzw. $\Delta E_{1/2}$ oder $\lg K$ und der Donizitätszahl des Lösungsmittels (Abb.34a und 34b). Auch hier beruht die Solvation hauptsächlich auf elektrostatischer Wechselwirkung.

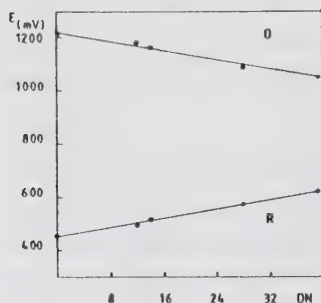


Abb.34a: Lösungsmittelabhängigkeit der Halbstufenpotentiale des Monohydrazyls

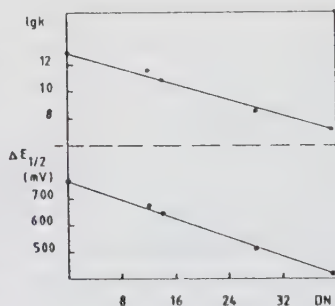


Abb.34b: $\Delta E_{1/2}$ bzw. $\lg K$ vs.DN-Diagramm

Wie die Tabellen 6 und 8 zeigen, ist $\Delta E_{1/2}$ des DPTCH immer größer als $\Delta E_{1/2}$ des Monohydrazyls, d.h. die Summe der Solvatisierungsenergien des Monohydrazyls ist in allen Lösungsmitteln größer als die des DPTCH. Dieses Ergebnis kann eine

Folge der stärkeren Positivierung des Hydrazyl-Stickstoff-Atoms durch die elektronegativen Substituenten sein, so daß eine bessere Solvatisierung (durch das Lösungsmittel) erfolgen kann.

3.6. 1,3-Bis-(N,N-diphenylhydrazyl)-5-chlor-2,4,6-tricyanbenzol (Bishydrazyl)

Bishydrazyl wurde auch durch DC- und CV-Voltametrie in EtCl_2 , BN, AN, THF, DMSO und HMPT untersucht. Die Kurven-Formen in EtCl_2 , BN und AN sind prinzipiell gleich. Abb.35, 36, 37 und 38 zeigen die DC-Voltamogramme in AN, THF, DMSO und HMPT.

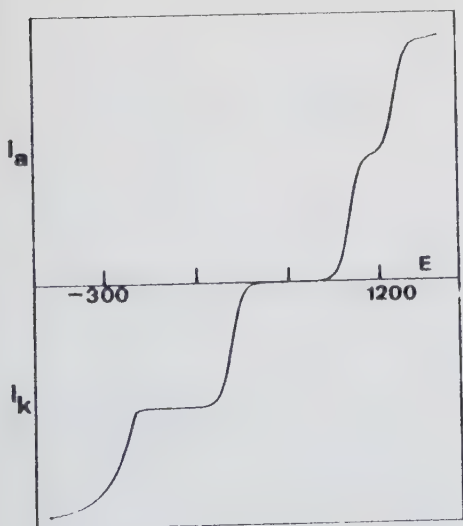


Abb.35: DC-Voltamogramm des Bishydrazyls in AN

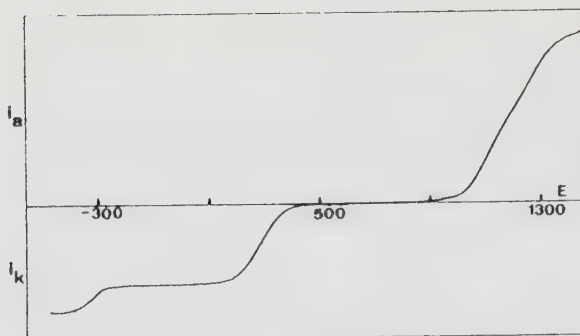


Abb.36: DC-Voltammogramm des Bishydrazyls in THF

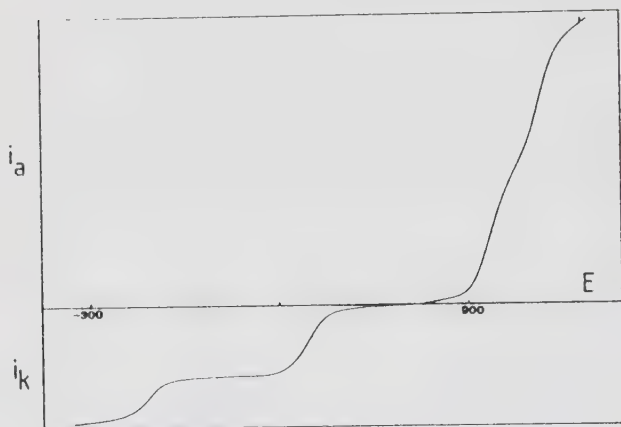


Abb.37: DC-Voltammogramm des Bishydrazyls in DMSO

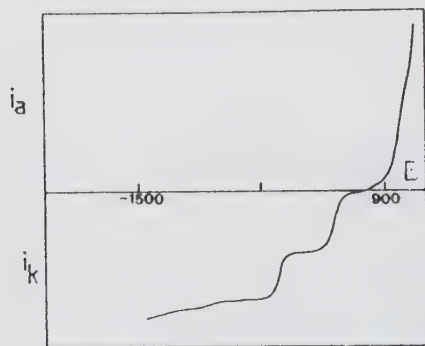


Abb.38: DC-Voltammogramm des Bishydrazyls in HMPT

Tab.10 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der DC-Voltametrie des Bishydrazyls in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösg.- mittel	DN	Bezugs- elektrode ⁺	R _{II} E _{1/2} (mv)	R _{II} S	R _I E _{1/2} (mv)	R _I S	O _I E _{1/2} (mv)	O _I S	O _{II} E _{1/2} (mv)	O _{II} S	O _I E _{-E} (mv)	lgK
EtCl ₂	0.1	Ag/AgCl	-265	-	+313	67	+1058	58	+1269	57	745	12.62
BN	11.9	Ag/AgCl	-230	-	+350	66	+1035	56	+1230	58	685	11.01
AN	14.1	Ag/AgCl	-170	-	+373	67	+1043	61	+1210	65	670	11.36
THF	20.0	Ag-Draht	-313	86	+287	87	+1117	56	+1271	71	830	14.07
DMSO	29.8	Ag/AgClO ₄	-68	80	+432	56	+1019	51	+1171	50	587	9.95
HMPT	38.8	Ag-Draht	-50	63	+472	62	+1012	80	-	-	540	9.15

Tabelle 10: Meßergebnisse der DC-Voltametrie des Bishydrazyls

DN : Donizitätszahl

K : Semichinon-Bildungskonstante

S : Steigung der logarithmischen Analyse nach Tomes

$$S = dE/d(\lg \frac{i-1}{i})$$

⁺ Alle Halbstufenpotentiale sind auf Cobalticinium/Cobaltacen in Benzonitril bezogen (s.Kap.3.1.)

Abb.35a und 36a zeigen die Cyclischen Voltamogramme des Bis-hydrazyls in AN und THF.

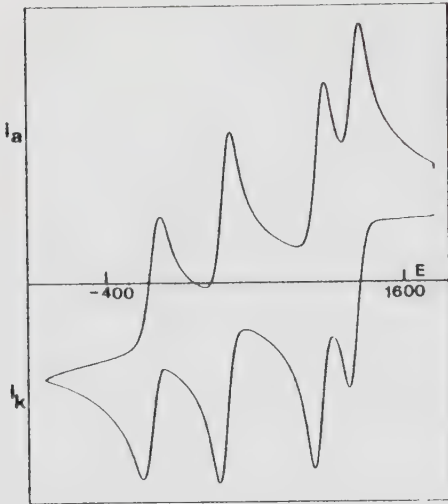


Abb.35a: CV des Bis-hydrazyls in AN
($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

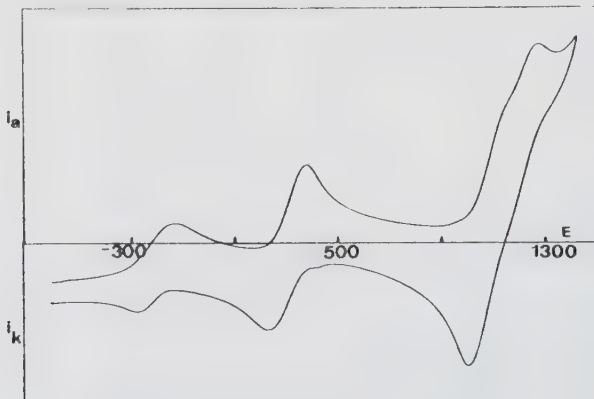


Abb.36a: CV des Bis-hydrazyls in THF ($v=100 \text{ mV sec}^{-1}$)

Tab.11 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der CV-Voltametrie des Bis-hydrazyls in verschiedenen Lösungsmitteln.

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}} \cdot 10^{-1}$)	EtCl ₂						DMSO			
	R _{II}		R _I		O _I		R _{II}		R _I	
	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r/I_p^h}{I_p^r/I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r/I_p^h}{I_p^r/I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r/I_p^h}{I_p^r/I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r/I_p^h}{I_p^r/I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r/I_p^h}{I_p^r/I_p^h}$
30	80	0.94	65	0.98	60	1.02	80	0.83	59	1.02
50	95	0.93	70	0.99	65	1.00	85	0.84	61	1.00
70	115	0.92	75	1.00	70	1.01	90	0.85	63	1.00
90	135	0.91	80	1.01	73	1.00	95	0.87	66	1.01
110	145	0.90	82	1.01	75	1.00	103	0.90	70	1.00
130	150	0.90	85	1.02	77	1.00	110	0.91	74	1.00
150	155	0.90	90	1.02	80	1.00	120	0.93	80	0.98

Tabelle 11: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des Bishydrazyls

v ($\text{mv}/\text{sec}^{-1}$)	BN						THF	
	R_{II}		R_I		O_I		O_{II}	
	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$
30	125	0.86	60	1.01	60	1.02	56	1.00
50	140	0.83	65	1.03	63	1.02	59	0.99
70	160	0.81	70	1.00	67	1.01	63	0.99
90	175	0.81	75	1.00	69	1.00	68	0.99
110	190	0.83	80	1.01	72	0.99	74	0.98
130	196	0.83	82	1.00	81	0.99	80	0.98
150	205	0.85	85	1.00	86	0.98	88	0.98
							88	0.83
							100	0.84
							115	0.84
							130	0.85
							145	0.85
							160	0.86
							175	0.87
							90	0.85
							100	0.86
							112	0.88
							125	0.88
							133	0.90
							140	0.90
							150	0.91

Fortsetzung Tabelle 11: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des Bishydrazyls

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}} \cdot 10^{-1}$)	AN							
	R_{II}		R_I		O_I		O_{II}	
	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mv)	I_p^r/I_p^h
30	80	0.84	60	0.98	60	1.02	65	1.02
50	90	0.85	70	0.99	65	1.01	67	1.01
70	97	0.86	75	1.00	70	1.00	70	1.00
90	102	0.88	77	1.01	75	1.00	75	1.01
110	112	0.90	82	1.01	80	0.99	77	1.00
130	120	0.90	87	1.00	85	1.00	80	0.99
150	130	0.91	89	1.00	90	1.00	85	1.00

Fortsetzung Tabelle 11: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des Bishydrazyls

v : Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs

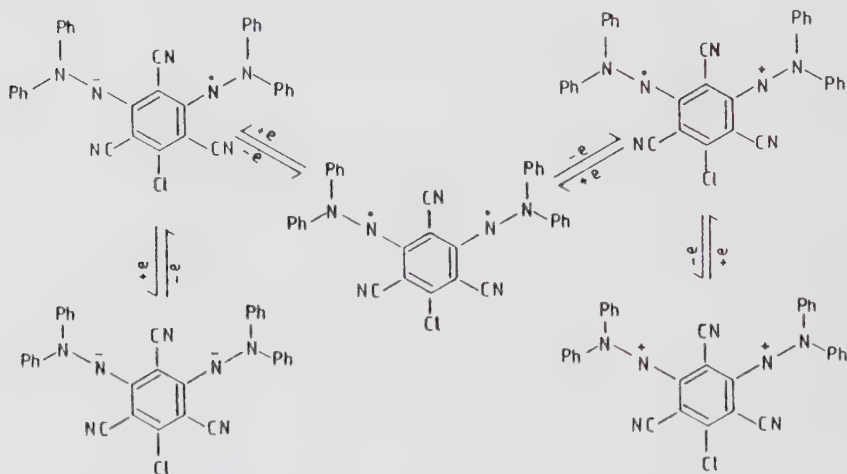
ΔE_p : $E_p^a - E_p^k$

O, R : Oxidations- bzw. Reduktionsstufe

I_p^h : Spitzenstrom des Hinweges

I_p^r : Spitzenstrom des Rückweges

In EtCl_2 , BN und AN erfolgt die Reduktion des Bihydrazyls zum Dianion in zwei Einelektronenübergängen. Die erste Reduktionsstufe (Diradikal $\longrightarrow$ Radikal-Anion) ist reversibel, wogegen die zweite Reduktionsstufe (Radikal-Anion $\longrightarrow$ Dianion) quasi-reversibel ist. Die Oxidation zum Dikation erfolgt über zwei reversible Einelektronenübergänge.



Während die beiden Oxidationsstufen und die erste Reduktionsstufe in der logarithmischen Analyse keine Besonderheiten aufweisen, zeigt die zweite Reduktionsstufe das typische Bild einer quasi-reversiblen Stufe¹¹⁶⁾. In CV sind die Reversibilitätsbedingungen für die beiden Oxidationsstufen und die erste Reduktionsstufe erfüllt. Die zweite Reduktionsstufe kann dagegen nicht als reversibel bezeichnet werden. Es handelt sich vielmehr - wie schon aus dem ΔE_p -Wert erhalten - um eine quasi-reversible Stufe.

In THF erfolgt die Reduktion des Bishydrazyls zum Dianion in zwei irreversiblen Einelektronenübergängen. Bei der Oxidation sind die entsprechenden Einelektronenschritte reversibel

In DMSO wird Bishydrazyl in zwei Einelektronenübergängen reduziert. Die erste Reduktionsstufe (Diradikal $\longrightarrow$ Radikal-Anion) ist reversibel, während die zweite Reduktionsstufe (Radikal-Anion $\longrightarrow$ Dianion) irreversibel ist. Die Oxidation erfolgt über zwei Einelektronenschritte zum Dikation. Das Cyclische Voltamogramm zeigt, daß eine chemische Folgereaktion, wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel, auftritt.

In HMPT wird Bishydrazyl zum Dianion in zwei reversiblen Einelektronenübergängen reduziert. Die Oxidation erfolgt in einem irreversiblen Zweielektronenschritt zum Dikation, welches mit HMPT reagiert.

Die Änderung der Reduktions-Halbstufenpotentiale beim Übergang von EtCl_2 nach HMPT (mit Ausnahme von THF) ist nicht identisch mit der Änderung der Oxidations-Halbstufenpotentiale (Tab.10). Die Reduktion wird erleichtert, während die Oxidation wenig erschwert wird. Wie Tab.10 zeigt, nimmt $(E_{1/2}^{\text{OI}} - E_{1/2}^{\text{RI}})$ beim Übergang von EtCl_2 zu HMPT ab. Entsprechend Gleichung 70 nimmt somit die Summe der Solvatisierungsenergien zu.

Der Zusammenhang zwischen dem Halbstufenpotential bzw. $(E_{1/2}^{\text{OI}} - E_{1/2}^{\text{RI}})$ oder $\lg K$ von Bishydrazyl und der Donizitätszahl des Lösungsmittels ist in den Abb.39a und 39b gezeigt. Man erhält in diesen Fällen eine eindeutig lineare Beziehung. Für die Elektronenübergänge $E_{1/2}^{\text{OI}}$ und $E_{1/2}^{\text{RI}}$ können keine analogen Beziehungen angegeben werden. Demnach ist, wie auch beim DPPH, DPTCH und Monohydrazyl, die Summe der Solvatisierungsenergien des Bishydrazyl-Mono-Anions und -Monokations in einem bestimmten Lösungsmittel von der Donizitätszahl dieses Lösungsmittels abhängig. Das deutet darauf hin, daß auch in diesem System die Solvation der Ionen hauptsächlich auf elektrostatischer Wechselwirkung beruht.

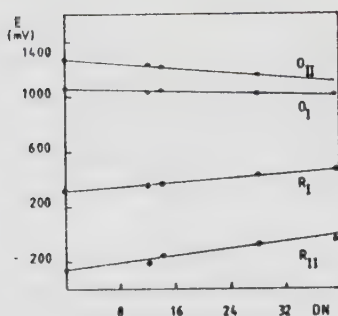


Abb. 39a: Lösungsmitte labhängigkeit des $E_{1/2}$ des Bishydrazyls

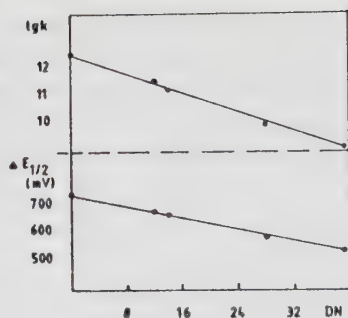


Abb. 39b: $\Delta E_{1/2}$ bzw. $\lg K$ vs. DN-Diagramm

Gegenüber dem Monohydrazyl wird die Oxidation des Bishydrazyls erleichtert und die Reduktion erschwert. Dies ist durch den Ersatz eines Chlorsubstituenten durch einen Hydrazylrest erklärbar. Die zusätzliche Hydrazyl-Gruppe im Bishydrazyl erleichtert durch ihren elektronenschiebenden Effekt die Ablösung und erschwert die Aufnahme eines Elektrons. Mit einem Meßfehler von ± 10 mV wird in den Lösungsmitteln, in denen keine chemische Folgereaktion abläuft, die Differenz $\Delta E_{1/2}^{\text{Ox}} - \Delta E_{1/2}^{\text{Red}}$ gleich Null; d.h. die Oxidation wird in gleichem Maß erleichtert, wie die Reduktion erschwert wird.

Das Ergebnis, daß DPPH sich im Vergleich zu DPTCH, Mono- und Bishydrazyl am leichtesten oxidieren läßt, das Reduktions-Halbstufenpotential jedoch anodischer als das des DPTCH und des Bishydrazyls liegt, spricht wieder für einen starken Solvationseffekt oder eine intermolekulare Stabilisierung des DPPH-Kations.

Nach den Ergebnissen ESR-spektroskopischer Messungen¹¹⁷⁾ war zu erwarten, daß sich die beiden Oxidations-Halbstufenpotentiale des Bishydrazyls nur um wenige mV unterscheiden, da im

Bishydrazyl offensichtlich zwei unabhängige äquivalente Radikal-Zentren vorhanden sind. Dies hätte eine gemeinsame DC-Stufe doppelter Höhe zur Folge gehabt¹¹⁸⁾. Das ist nur der Fall in HMPT. Demgegenüber wird in den anderen Lösungsmitteln eine Differenz von 152 bis 211 mV zwischen den beiden Oxidations-Halbstufenpotentialen beobachtet. Dies kann durch gezielte Solvation an den positiven Zentren erklärt werden. Dabei gilt:

$$\Delta_R G_1 = FE_{1/2}^{Ox}(R) = -\delta\Delta G_{Solv}(R^+) + I(R) - F\chi + K$$

$$\Delta_R G_2 = FE_{1/2}^{Ox}(R^+) = \delta\Delta G_{Solv}(R^+) - \delta\Delta G_{Solv}(R^{++}) + I(R^+)$$

$$- F\chi + K$$

Das erste Oxidations-Halbstufenpotential liegt demnach um den Betrag der Solvatisierungsenergie des Kations kathodischer als es dem Ionisierungspotential entspricht. Das zweite Oxidations-Halbstufenpotential liegt um die Differenz $\delta\Delta G_{Solv}(R^+) - \delta\Delta G_{Solv}(R^{++})$ kathodischer. Berücksichtigt man: $\delta\Delta G_{Solv}(R^+) < \delta\Delta G_{Solv}(R^{++})$ und die Differenz $\Delta E_{1/2}^{Ox} = E_{1/2}^{Ox}(R^+) - E_{1/2}^{Ox}(R)$, so ergibt sich:

$$\Delta E_{1/2}^{Ox} \cdot F = 2\delta\Delta G_{Solv}(R^+) - \delta\Delta G_{Solv}(R^{++}) + I(R^+) - I(R)$$

Da $I(R^+) - I(R)$ klein ist und über $\delta\Delta G_{Solv}(R^{++})$ keine näheren Aussagen gemacht werden können, wird mit der Annahme

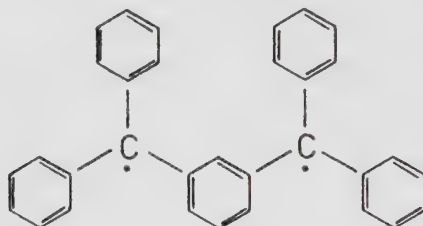
$$\delta\Delta G_{Solv}(R^{++}) > \delta\Delta G_{Solv}(R^+):$$

$$2\delta\Delta G_{Solv}(R^+) > F(0,153 \text{ bis } 0,211) \quad \text{und}$$

$$\delta\Delta G_{Solv}(R^+) > F(0,075 \text{ bis } 0,106) \quad (\text{jeweils in Joule}).$$

Ein Vergleich mit den Differenzen der Reduktions-Halbstufenpotentiale zeigt ebenfalls, daß hier der Solvatationseffekt hauptsächlich die Anionen begünstigt.

Diese Ergebnisse decken sich nicht mit denen des vergleichbaren Diradikals der Triphenylmethanreihe.



Dort beträgt die Differenz der Oxidations-Halbstufenpotentiale nur 30 mV¹¹⁹⁾ in BN, und man findet die erwartete gemeinsame Stufe doppelter Höhe. Eine gute Stabilisierung durch Solvatation der Kationen kann hier aufgrund sterischer Behinderung nicht erfolgen. Dieser Vergleich zeigt den stabilisierenden Effekt der Solvatation; sie bewirkt, daß die Stabilität des Kations erhöht und somit die Potentialdifferenz vergrößert wird.

3.7. 1,3,5-Tris(N,N-diphenylhydrazyl)2,4,6-tricyanbenzol (Trishydrazyl)

Trishydrazyl wurde durch DC- und CV-Voltametrie in EtCl₂, BN, AN, THF, DMSO und HMPT untersucht. Die Kurven-Formen in EtCl₂, BN und AN sind prinzipiell gleich. Abb.40, 41, 42 und 43 zeigen die DC-Voltamogramme in AN, THF, DMSO und HMPT.

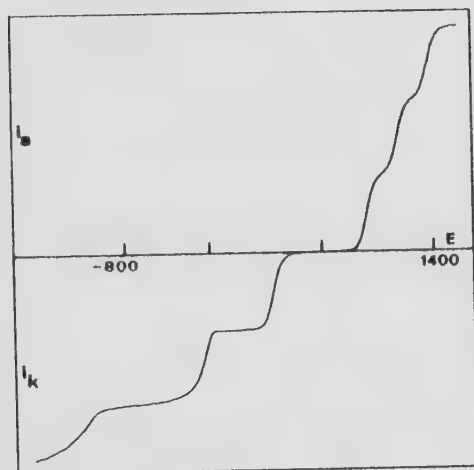


Abb.40: DC-Voltammogramm des Trishydrazyls in AN

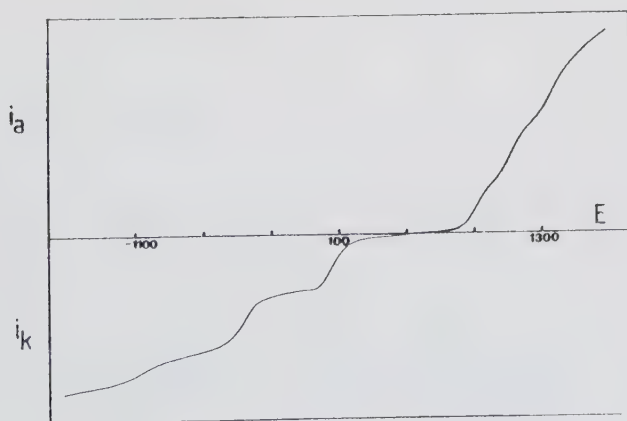


Abb.41: DC-Voltammogramm des Trishydrazyls in THF

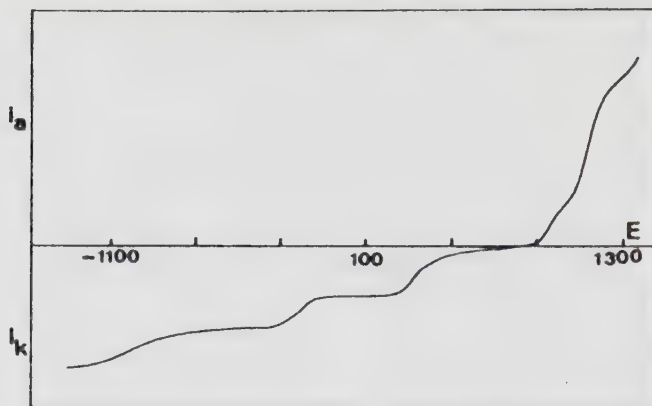


Abb.42: DC-Voltammogramm des Trishydrazyls in DMSO

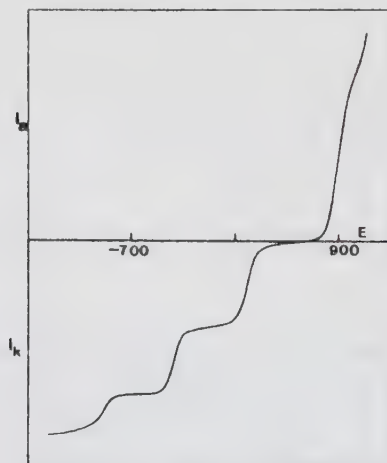


Abb.43: DC-Voltammogramm des Trishydrazyls in HMPT

Tab.12 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der DC-Voltametrie des Trishydrazyls in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lm ⁺	DN	Bezugs- elek- ++ trode	R _{III} E _{1/2} (mv)	S	R _{II} E _{1/2} (mv)	S	R _I E _{1/2} (mv)	S	O _I E _{1/2} (mv)	S	O _{II} E _{1/2} (mv)	S	O _{III} E _{1/2} (mv)	S	O _I E _{1/2} (mv)	R _I -E _{1/2} (mv)	LgK
EtCl ₂	0.1	Ag/AgCl	- 915	108	-331	-	+150	60	+931	39	+1145	64	+1340	59	781	13.24	
BN	11.9	Ag/AgCl	-1068	120	-333	-	+179	65	+904	58	+1126	60	+1305	58	725	12.29	
AN	14.1	Ag/AgCl	- 991	125	-215	-	+245	67	+955	60	+1165	62	+1385	66	710	12.03	
THF	20.0	Ag-Draht	-1046	152	-448	93	+ 62	88	+907	71	+1105	79	+1330	83	845	14.32	
DMSO	29.8	Ag/AgClO ₄	- 733	-	-178	-	+300	68	+936	55	+1108	48	-	-	636	10.78	
HMPY	38.8	Ag-Draht	-885	-	-268	75	+336	70	+926	75	-	-	-	-	590	10.00	

Tabelle 12: Meßergebnisse der DC-Voltametrie des Trishydrazyls

DN : Donizitätszahl

K : Semichinin-Bildungskonstante

S : Steigung der logarithmischen Analyse nach Tomes

$$S = dE/d(\lg \frac{id-1}{i})$$

Lm⁺: Lösungsmittel

⁺⁺ Alle Halbstufenpotentiale sind auf Cobalticinium/Cobaltocen in Benzonitril bezogen (s.Kap.3.1.)

Abb.40a, 41a, 42a und 43a zeigen die Cyclischen Voltamogramme (CV) des Trishydrazyls in AN, THF, DMSO und HMPT.

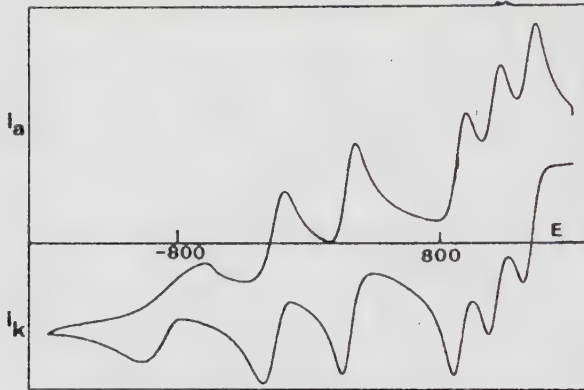


Abb.40a: CV des Trishydrazyls in AN ($v=100$ mV)

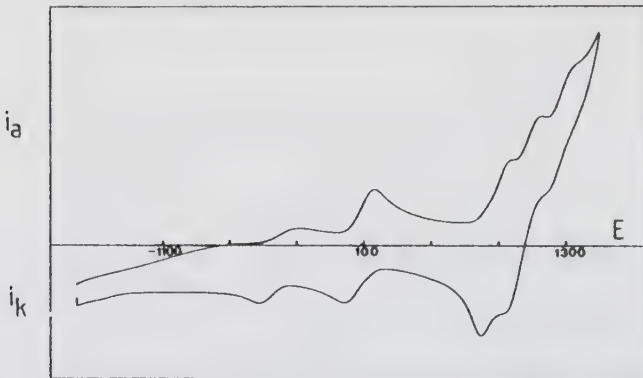


Abb.41a: CV des Trishydrazyls in THF ($v=100$ mV)

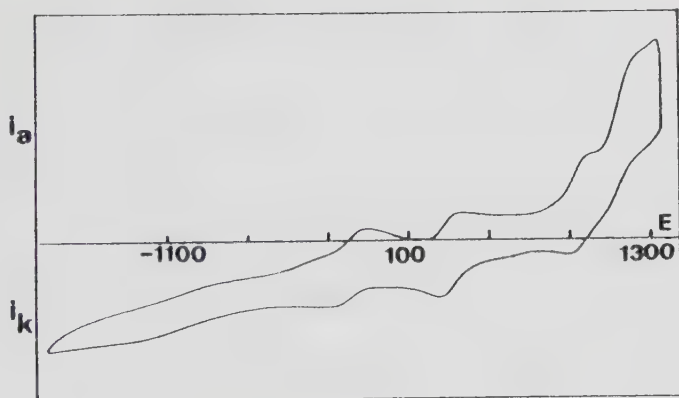


Abb.42a: CV des Trishydrazyls in DMSO ($v=100$ mV)

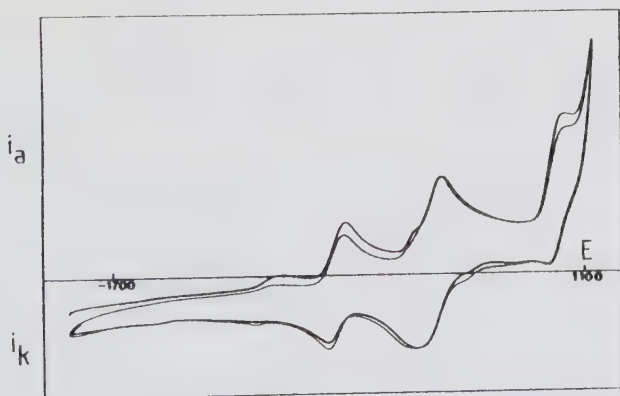


Abb.43a: repetitive CV des Trishydrazyls in HMPT ($v=100$ mV)

Tab.13 enthält eine Zusammenfassung der Meßergebnisse der CV-Voltametrie des Trishydrazyls in verschiedenen Lösungsmitteln.

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}}$)	EtCl ₂							
	R _{III}		R _{II}		R _I		O _I	
	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$	ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$
30	110	0.85	100	0.91	70	0.97	60	1.00
50	120	0.87	103	0.92	75	0.99	65	0.97
70	132	0.88	109	0.90	81	0.98	70	0.95
90	140	0.90	119	0.92	90	1.00	75	0.94
110	152	0.92	135	0.93	101	0.99	80	1.01
130	160	0.91	142	0.91	109	1.00	85	1.01
150	175	0.92	151	0.92	112	1.00	89	1.00
							ΔE_p (mv)	$\frac{I_p^r}{I_p^h}$
							59	0.97
							61	0.98
							64	0.98
							69	0.99
							73	0.99
							76	0.98
							82	0.99

Tabelle 13: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des Trishydrazyls

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}} - 1$)	BN						
	R _{III}	R _{II}	R _I	O _I	O _{II}	O _{III}	
	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{p}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{p}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{p}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{p}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{p}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{p}$ (mv)	
30	152	77	58	58	57	53	0.97
50	157	85	59	59	59	59	0.96
70	160	95	63	61	61	60	0.98
90	162	100	65	68	64	62	0.99
110	167	113	72	70	66	64	1.01
130	172	125	80	74	70	65	1.02
150	180	130	85	79	72	67	1.03

Fortsetzung Tabelle 13: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie des Trishydrazyls

v ($\frac{\text{mv}}{\text{sec}} \cdot 10^{-1}$)	AN						
	R _{III}	R _{II}	R _I	O _I	O _{II}	O _{III}	
	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{I_p/I_p}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{I_p/I_h}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{I_p/I_h}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{I_p/I_p}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{I_p/I_p}$ (mv)	$\Delta E_p \frac{I^r/I^h}{I_p/I_p}$ (mv)	
30	95	80	59	60	59	58	0.96
50	105	85	63	63	61	61	0.99
70	117	90	65	67	63	63	0.98
90	125	93	71	70	66	65	0.97
110	130	97	74	75	70	70	1.00
130	135	101	78	80	73	73	1.00
150	140	105	80	83	74	77	1.01

Fortsetzung Tabelle 13: Meßergebnisse der Cyclischen Voltmetrie des Trishydrazyls

v (mv/sec ⁻¹)	DMSO					THF						
	R _{III}	R _{II}	R _I	O _I	R _I	R _{II}						
	ΔE_p I_p^r/I_p^h (mv)	ΔE_p I_p^r/I_p^h (mv)	ΔE_p I_p^r/I_p^h (mv)	ΔE_p I_p^r/I_p^h (mv)	ΔE_p I_p^r/I_p^h (mv)	ΔE_p I_p^r/I_p^h (mv)						
30	175	0.79	100	0.91	65	1.02	54	0.91	90	0.84	95	0.81
50	180	0.80	110	0.89	72	1.00	59	0.95	97	0.85	105	0.82
70	190	0.81	120	0.87	78	0.98	63	0.98	105	0.87	127	0.81
90	195	0.83	125	0.87	85	0.98	65	1.01	115	0.86	138	0.83
110	200	0.85	130	0.87	90	0.99	67	1.03	123	0.87	143	0.85
130	200	0.88	133	0.88	95	1.00	70	1.03	130	0.88	150	0.85
150	200	0.89	138	0.90	97	1.01	72	1.05	140	0.88	160	0.86

Fortsetzung Tabelle 13: Meßergebnisse der Cyclischen Voltmetrie des Trishydrazyls

v : Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs

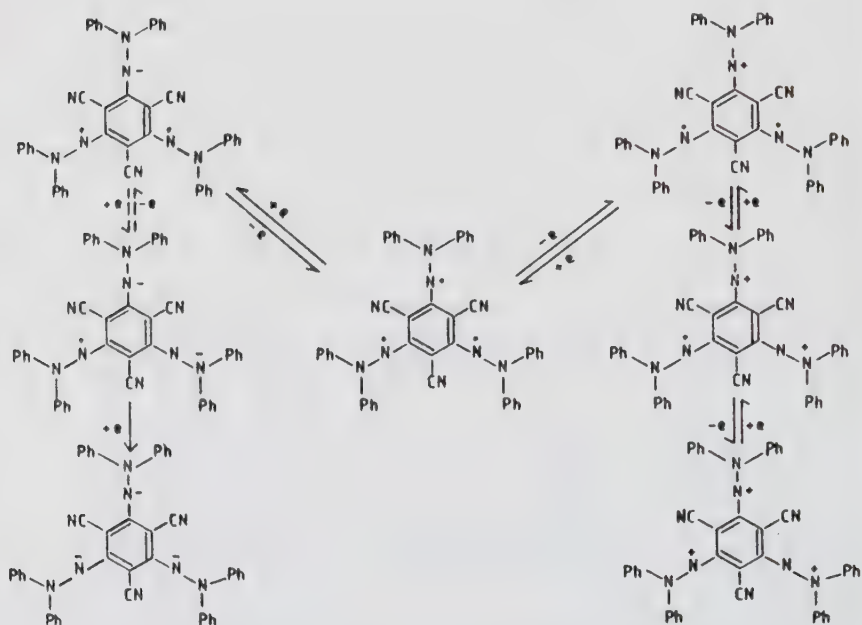
ΔE_p : $E_p^a - E_p^k$

O, R : Oxidations- bzw. Reduktionsstufe

I_p^r : Spitzenstrom des Rückweges

I_p^h : Spitzenstrom des Hinweges

In EtCl_2 , BN und AN erfolgt die Reduktion des Trishydrazyls zum Tri-Anion in drei Einelektronenübergängen. Die erste Reduktionsstufe (Tri-Radikal $\longrightarrow$ Diradikal-Anion) ist reversibel, die zweite (Diradikal-Anion $\longrightarrow$ Mono-Radikal-Dianion) ist quasi-reversibel und die dritte (Mono-Radikal-Dianion $\longrightarrow$ Tri-Anion) ist irreversibel. Die Oxidation zum Tri-Kation erfolgt in drei reversiblen Einelektronenübergängen.



Die Oxidationsstufen, sowie die erste und die dritte Reduktionsstufe weisen in der logarithmischen Analyse keine Besonderheiten auf, wogegen die zweite Reduktionsstufe das typische Bild eines quasi-reversiblen Schrittes zeigt¹¹⁶⁾. In CV sind die Reversibilitätsbedingungen für die drei Oxidations- und die erste Reduktionsstufe erfüllt. Die zweite Reduktionsstufe kann dagegen nicht als reversibel bezeichnet

werden: es handelt sich vielmehr um einen quasi-reversiblen Schritt. Bei der dritten Reduktionsstufe sind die ΔE_p -Werte viel größer als 59 mV und zeigen einen irreversiblen Einelektronenübergang an.

In THF erfolgt die Reduktion des Trishydrazyls zum Tri-Anion in drei irreversiblen Einelektronenübergängen. Die Oxidation zum Tri-Kation erfolgt ebenfalls in drei Einelektronenübergängen. Die erste Oxidationsstufe ist reversibel, wogegen die zweite und die dritte irreversibel sind.

In DMSO wird Trishydrazyl in drei Einelektronenübergängen reduziert. Die erste Reduktionsstufe (Tri-Radikal $\longrightarrow$ Diradikal-Anion) ist reversibel, die zweite (Diradikal-Anion $\longrightarrow$ Mono-Radikal-Dianion) und die dritte (Mono-Radikal-Dianion $\longrightarrow$ Tri-Anion) sind dagegen quasi-reversibel. Die Oxidation erfolgt in einem reversiblen Einelektronenübergang (Tri-Radikal $\longrightarrow$ Diradikal-Kation) und einem irreversiblen Zweielektronenübergang zum Tri-Kation, welches mit dem Lösungsmittel weiterreagiert.

In HMPT wird Trishydrazyl in drei Einelektronenübergängen reduziert; die erste und die zweite Stufe sind reversibel und die dritte ist quasi-reversibel. Die Oxidation erfolgt in einem Dreielektronenübergang zum Tri-Kation, welches mit dem Lösungsmittel (HMPT) weiterreagiert.

Die Änderung der Reduktions-Halbstufenpotentiale beim Übergang von EtCl_2 nach HMPT (mit Ausnahme von THF) ist nicht identisch mit der Änderung der Oxidations-Halbstufenpotentiale (Tab.12). Die Reduktion wird erleichtert, während die Oxidation unverändert schwer erfolgt. Wie Tab.12 zeigt, nimmt $(E_{1/2}^{\text{OI}} - E_{1/2}^{\text{RI}})$ beim Übergang von EtCl_2 zu HMPT ab. Entsprechend Gleichung 70 nimmt die Summe der Solvatisierungsenergien zu.

Abb.44a und 44b zeigen eine eindeutig lineare Beziehung zwischen der Donizitätszahl des Lösungsmittels und dem Halbstufenpotential bzw. $(E_{1/2}^{OI} - E_{1/2}^{RI})$ oder $\lg K$. Demnach ist wie bei den anderen Radikalen die Summe der Solvatisierungsenergien des Trishydrazyl-Monokations und -Monoanions in einem bestimmten Lösungsmittel von der Donizitätszahl dieses Lösungsmittels abhängig. Dies deutet darauf hin, daß auch beim Trishydrazyl die Solvation hauptsächlich auf elektrostatischer Wechselwirkung beruht.

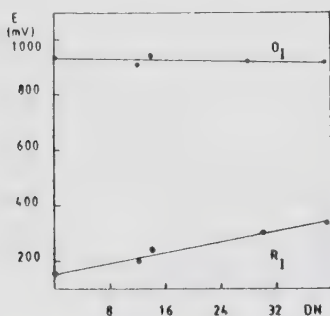


Abb.44a: Die Lösungsmittelabhängigkeit des Halbstufenpotentials des Trishydrazyls

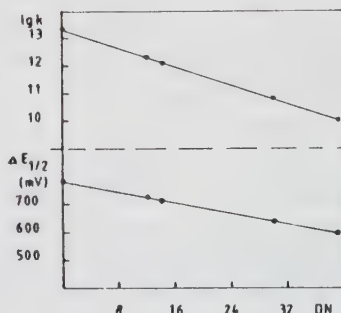


Abb.44b: $\Delta E_{1/2}$ bzw. $\lg K$ vs. DN-Diagramm

Aus Gründen, die beim Bishydrazyl diskutiert wurden, ist die Oxidation erleichtert und die Reduktion erschwert.

$$\begin{aligned}\Delta E_{1/2}^{\text{O}_I} - \Delta E_{1/2}^{\text{R}_I} &= -\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{Bis}^+) + I(\text{Bis}) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{Tris}^+) - \\ &\quad \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{Bis}^-) + EA(\text{Bis}) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{Tris}^-) - \\ &\quad EA(\text{Tris}) - I(\text{Tris}).\end{aligned}$$

Mit der Näherung $I(\text{R}) - EA(\text{R}) \approx K$ wird daraus:

$$\begin{aligned}\Delta E_{1/2}^{\text{O}_I} - \Delta E_{1/2}^{\text{R}_I} &= -(40 \text{ bis } 50 \text{ mV}) \\ &= -\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{Bis}^+) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{Tris}^+) \\ &\quad -\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{Bis}^-) + \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{Tris}^-).\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich, daß das Trishydrazyl-Kation schlechter solvatisiert ist als das Bishydrazyl-Kation.

Aufgrund ausgeprägter Solvation der Radikal-Kationen in EtCl_2 , BN, AN und THF erhält man statt einer gemeinsamen Stufe drei deutlich unterscheidbare polarographische Stufen.

$$\begin{aligned}\Delta_R G_1 &= FE_{1/2}(\text{R}) = -\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{R}^+) + I(\text{R}) - F\chi + K \\ \Delta_R G_2 &= FE_{1/2}(\text{R}^+) = +\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{R}^+) - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{R}^{++}) + I(\text{R}^+) \\ &\quad - F\chi + K \\ \Delta_R G_3 &= FE_{1/2}(\text{R}^{++}) = +\delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{R}^{++}) - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(\text{R}^{+++}) + I(\text{R}^{++}) \\ &\quad - F\chi + K\end{aligned}$$

Hier liegt das Halbstufenpotential der ersten Oxidationsstufe um $-\delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^+)$ kathodischer, als es das Ionisierungspotential fordert. Ebenso liegt das zweite Oxidations-Halbstufenpotential um $\delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^+) - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{++})$, und das dritte um $\delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{++}) - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{+++})$ kathodischer, als die Ionisierungspotentiale fordern. Dabei wird vorausgesagt, daß

$$\delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{+++}) > \delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{++}) > \delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^+).$$

Nimmt man einen Dreielektronenübergang an, so gilt:

$$\begin{aligned} \Delta G = 3FE_{1/2}(R) &= \delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{+++}) + I(R) + I(R^+) + I(R^{++}) - \\ &- 3FX + K \end{aligned}$$

Daraus folgt, daß die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen, die größer ist als es die Ionisierungspotentiale verlangen, auf der Solvation des Mono- bzw. Dikations beruht.

Als Beispiel wird Trishydrazyl in BN betrachtet. Dabei gilt:

$$\Delta E_{1/2}^1 \cdot F = FE_{1/2}^{\text{Ox}}(R^+) - FE_{1/2}^{\text{Ox}}(R) = F(0.222) \quad \text{in Joule}$$

$$= 2\delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^+) - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{++}) + I(R^+) - I(R)$$

$$\Delta E_{1/2}^2 \cdot F = FE_{1/2}^{\text{Ox}}(R^{++}) - FE_{1/2}^{\text{Ox}}(R^+) = F(0.179) \quad \text{in Joule}$$

$$= 2\delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{++}) - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^+) - \delta\Delta G_{\text{Solv}}(R^{+++})$$

$$- I(R^{++}) - I(R^+).$$

$$\Delta E_{1/2}^3 \cdot F = FE_{1/2}^{\text{Ox}}(R^{+++}) - FE_{1/2}^{\text{Ox}}(R^{++}) = F(0.401) \quad \text{in Joule}$$

$$\Delta E_{1/2}^3 \cdot F = \delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^+) + \delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^{++}) - \delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^{+++}) \\ - I(R^{++}) - I(R).$$

Damit lassen sich die Solvatisierungsenergien des Mono- und Dikations abschätzen.

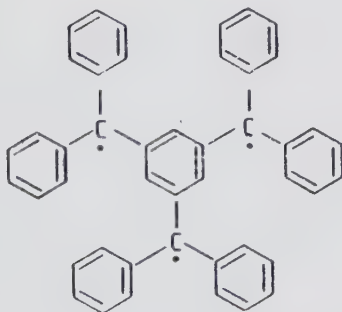
$$2\delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^+) > F(0,222) \quad \text{bzw.} \quad \delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^+) > F(0,111)$$

$$\frac{3}{2}\delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^{++}) > F(0,290) \quad \text{bzw.} \quad \delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^{++}) > F(0,193)$$

$$\delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^+) + \delta \Delta G_{\text{Solv}}(R^{++}) > F(0,401)$$

(jeweils in Joule)

Auch das Trishydrazyl unterscheidet sich durch die Solvationseffekte von dem entsprechenden Tri-Radikal der Triphenylmethanreihe.



Dieses Radikal zeigt in BN eine gemeinsame Stufe für alle drei Elektronenübergänge. Die Potentiale liegen um 35 mV für $[E_{1/2}^{\text{Ox}}(R^+) - E_{1/2}^{\text{Ox}}(R)]$ bzw. 155 mV für $[E_{1/2}^{\text{Ox}}(R^{++}) - E_{1/2}^{\text{Ox}}(R^+)]$

auseinander¹¹⁹⁾. Hier zeigt sich wieder der Einfluß der Solvation beim Trishydrazyl. Durch Solvation werden die Kationen stabilisiert und dadurch die Differenzen der Oxidations-Halbstufenpotentiale vergrößert.

3.8. Einfluß der Substituenten des Mono- und Bishydrazyls auf die Oxidations- und Reduktions-Halbstufenpotentiale

Um den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Oxidations- bzw. Reduktions-Halbstufenpotentiale von Mono- und Bishydrazyl zu ermitteln, wurden die Verbindungen I, IIIa, IIIb und IVa-k mit DC-Voltametrie in Benzonitril untersucht. In früheren Veröffentlichungen⁴⁻⁶⁾ wurde die Darstellung der Hydrazyle IIIa, IVa, IVb und IVd-k beschrieben; weiterhin wurden die Verbindungen IIIa und IVc hergestellt (s.exp.Teil).

Abb.45 und 46 zeigen typische DC-Voltamogramme des Monohydrazyls IIIa und des Bishydrazyls IVa.

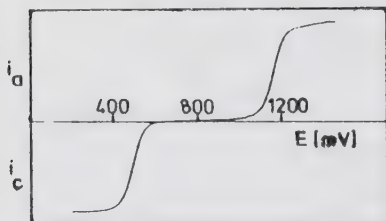


Abb.45: DC-Voltammogramm des Monohydrazyls IIIa

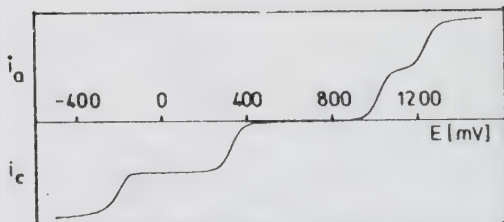


Abb.46: DC-Voltammogramm des Bishydrazyls IVa

Wie die bisher beschriebenen Monohydrazyle ergibt auch die entsprechende Fluor-Verbindung IIIa sowohl bei der Oxidation als auch bei der Reduktion eine reversible Einelektronenstufe. Entsprechendes gilt für die Bishydrazyle: Alle dargestellten Verbindungen IVa-k werden in zwei reversiblen Einelektronenübergängen oxidiert und in zwei Einelektronenübergängen reduziert. Die erste Reduktionsstufe ist reversibel, die zweite quasi-reversibel.

comp.	$E_{1/2}^1$	S^1	$E_{1/2}^2$	S^2	$\Delta E_{1/2}^{(2-1)}$	$\lg k^c$
	[mV]		[mV]		[mV]	
IIIa	530	58	1200	55	670	11.4
IVb	489	57	1180	55	691	11.7
DPPH	397	61	972	53	575	9.7

Tab. 14: Meßergebnisse der Monohydrazyle

1 = R 2 = O

comp.	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	S^2	$\Delta E_{1/2}^{(2-1)}$	$E_{1/2}^3$	S^3	$E_{1/2}^4$	S^4	$\Delta E_{1/2}^{(4-3)}$	LSK
IV										
a	-223	350	59	375	1028	55	1248	58	220	11.4
b	-260	300	66	590	1010	55	1230	57	220	11.5
c	-279	300	65	579	988	54	1202	52	214	11.7
d	-292	289	60	581	976	53	1180	64	204	11.5
e	-530	270	66	600	968	57	1179	59	211	11.7
f	-381	258	59	639	968	53	1179	63	211	12.1
g	-406	205	66	611	912	60	1146	62	234	11.9
h	-427	184	66	611	905	54	1122	56	217	12.1
i	-431	179	60	610	896	54	1111	60	215	12.1
k	-478	158	60	636	890	55	1100	59	210	12.4

Tab. 15: Meßergebnisse der Bishydrazyle

1 = R_{II} 2 = R_I 3 = O_I 4 = O_{II}

Die Meßergebnisse zeigen, daß die elektrochemische Oxidation und Reduktion der Hydrazyle III und IV stark vom Substituenten des Tricyanbenzol-Rings beeinflußt sind (Tab.14 und 15). Hydrazyle mit elektronenziehenden Gruppen sind schwer zu oxidieren und leicht zu reduzieren. Dies wird offensichtlich an den Hydrazylen IVa-k, die sich nur im Substituenten R^2 unterscheiden. In dieser Reihe zeigte sich eine kontinuierliche Verschiebung der Halbstufenpotentiale beim Übergang vom Hydrazyl IVa mit Fluor- zu IVk mit Piperidin-Substituent, dermaßen, daß die Oxidation erleichtert und die Reduktion erschwert wird. So wird z.B. durch den elektronegativen Fluor-Substituenten in Verbindung IVa die Elektronendichte am Radikal-Zentrum erniedrigt. Dies bedeutet, daß eine Elektronenabgabe, d.h. Oxidation, erschwert, und die Elektronenaufnahme, d.h. Reduktion, erleichtert ist. Mit Elektronendonator-Substituenten wie Aminen dagegen erfolgt die Oxidation leichter und die Reduktion schwerer. Dieser Gang setzt sich folgerichtig vom primären Amin IVh über das sekundäre IVi zum tertiären IVk fort.

Der Vergleich der Halbstufenpotentiale der ersten Oxidations- und Reduktionsstufen in der Reihe IIIa $\rightarrow$ IVa $\rightarrow$ V, bei der ein schrittweiser Ersatz des Fluor-Atoms durch die N,N-Diphenylhydrazyl-Gruppe erfolgt, zeigt, daß die Oxidation von IVa um 172 mV, die von V um 291 mV leichter erfolgt als die von IIIa. Die Reduktion dagegen ist um 180 bzw. 355 mV erschwert (Tab.12, 14 und 15).

Abb.47-49 zeigen, daß eine lineare Beziehung besteht zwischen den Halbstufenpotentialen und dem induktiven Effekt des Substituenten R^2 , wie er durch die σ -Werte repräsentiert wird¹²⁰). Aufgrund dieses Zusammenhangs ergibt sich aus den gemessenen $E_{1/2}$ -Werten des Trishydrazyls V der σ -Wert der N,N-Diphenylhydrazyl-Gruppe. Er liegt zwischen 0.11 und 0.14 und ähnelt damit dem der NH_2 -Gruppe.

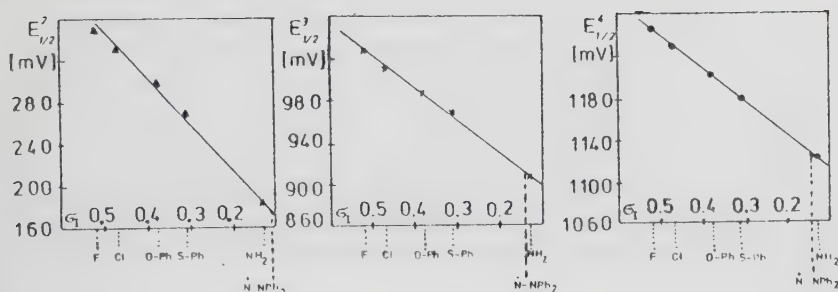


Abb. 47-49: Zusammenhang zwischen den Halbstufenpotentialen und den σ -Werten

3.9. Bestimmung der heterogenen Elektronenübergangs-Geschwindigkeitskonstante (k_s) von Hydrazyl-Radikalen durch AC-Voltametrie

Die Bestimmung kinetischer Daten von Elektrodenreaktionen ist von ständig steigender Bedeutung. Eine vielfach verwendete Untersuchungsmethode ist die AC-Voltametrie mit phasensensitiver Strommessung. Die wichtigen Parameter sind die heterogene Elektronenübertragungs-Geschwindigkeitskonstante (k_s) und der Durchtrittsfaktor (α). Diese Parameter werden in solchen Systemen studiert, bei denen der Elementarschritt der Elektronenübertragung nicht durch gekoppelte chemische Reaktionen oder Absorptionen gestört wird. Solche Systeme beinhalten lediglich den Ionenaustausch zwischen Metall und Depolarisatorsystem (Ionen oder Radikale). Die Solvation dieser Spezies kann sehr unterschiedlich sein und beeinflusst möglicherweise k_s . Deshalb werden solche elektroaktiven Substanzen

bevorzugt, die nur eine kleine Änderung der Solvatisierungsenergie der oxidierten bzw. reduzierten Form des Depolarisators in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen. Unter diesen Bedingungen erscheinen die gemessenen Werte in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektronenübertragung von DPPH, DPTCH, Mono-, Bis- und Trishydrazyl in Benzonitril und Acetonitril an Platin- und Quecksilber-Elektroden untersucht.

Wir folgen dabei den Überlegungen von Randles⁹⁴⁾, der die Funktionen der elektrochemischen Zelle ausgedrückt hat durch einen aus verschiedenen Impedanzen bestehenden äquivalenten Stromkreis (Abb.50). Zur Bestimmung der k_s braucht man den Faraday'schen Strom i_f und die Phasenverschiebung ϕ_f dieses Stroms gegen die effektive AC-Spannung ΔE . ΔE unterscheidet sich von der angelegten AC-Spannung V durch den Betrag des Ohmschen Spannungsabfalls $i_t \cdot R$. Abb.51 zeigt die Beziehung der Vektoren von Strom und Spannung zueinander im äquivalenten Stromkreis.

Die Vektordarstellung in Abb.51 enthält nicht den kapazitiven Strom i_c und den Ohmschen Widerstand R , der in einem Dreielektroden-System unkompensiert bleibt. Um diese zwei Größen zu bestimmen, werden mehrere Methoden vorgeschlagen:

a) In einer Elektrolytlösung ohne Depolarisator wird der kapazitive Strom i_c mit seiner Phasenverschiebung ϕ_c gemessen. Der äquivalente Stromkreis von Abb.50 vereinfacht sich dadurch, daß die Faraday-Impedanz entfällt. Dadurch vereinfacht sich das Vektordiagramm (Abb.51) zu dem von Abb.52. Da i'_c senkrecht zu $\Delta E'$ ist und der Vektor $i'_c \cdot R$ parallel zu i'_c und sich die Spannung $\Delta E'$ und $i'_c \cdot R$ aus der Zeichnung ergeben, ist R berechenbar. Um i_c aus i'_c zu erhalten, benutzt man Gleichung 72:

$$i_c = \frac{\Delta E}{\Delta E'} \cdot i'_c \quad (72)$$

Da die Depolarisatorkonzentration üblicherweise klein ist (10^{-3} Mol/l), wird der Widerstand des Elektrolyten nur wenig verändert. Deshalb sind bei dieser Methode Veränderungen des Ohmschen Spannungsabfalls bei Depolarisatorzugabe vernachlässigbar.¹²¹⁾

b) Man bestimmt den AC-Strom in einer Lösung, die sowohl Leitsalz als auch Depolarisator enthält, bei Potentialen, die viel größer und/oder kleiner sind als das Peak-Potential des AC-Polarogramms der Substanz. Unter diesen Bedingungen wird kein Faraday'scher Strom gemessen. Man erhält den Widerstand R in gleicher Weise wie vorher (a) beschrieben. Er wird für das Peak-Potential der Redox-Reaktion interpoliert¹²²⁾. Wenn keine lineare Beziehung zwischen dem Potential und dem Ohmschen Widerstand besteht oder wenn breite bzw. gestörte AC-Signale erscheinen, erhält man mit dieser Methode falsche Resultate. Andere Autoren¹²³⁾ benutzen den kapazitiven Strom von (a) und den unkompensierten Ohmschen Spannungsabfall von (b).

Andere, dieses Problem betreffende Methoden, sind die Kompensation des Ohmschen Spannungsabfalls durch ein positives Feedback, verbunden mit einer Subtraktion des kapazitiven Stroms in einem 2-Zellen-System, und außerdem nicht-polarographische Methoden^{124,125)}.

In dieser Arbeit wurde der unkompensierte Widerstand und der kapazitive Strom nach Methode (a) ermittelt.

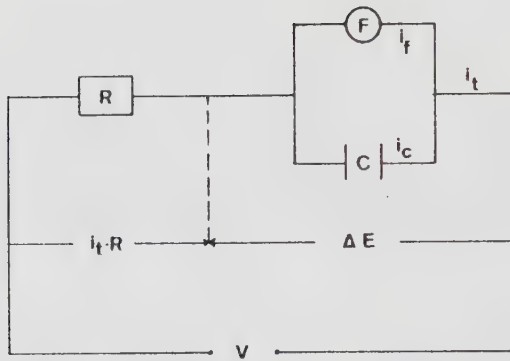


Abb.50: Äquivalenter Stromkreis

R : unkompensierter Widerstand

F : Faraday-Impedanz

C : Kapazität der Doppelschicht

V : angelegte AC-Spannung

E : effektive AC-Spannung

$i_t \cdot R$: Ohmscher Spannungsabfall

i_t : totaler AC-Strom

i_c : kapazitiver AC-Strom

i_f : Faraday'scher AC-Strom

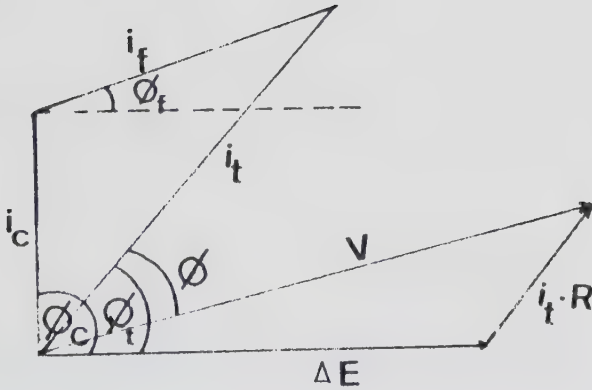


Abb. 51: Vektordarstellung von AC-Strom und Spannung E

- ϕ_t : Phasen-Winkel zwischen effektiver AC-Spannung ΔE und dem totalen AC-Strom i_t .
- ϕ_c : Phasen-Winkel zwischen effektiver AC-Spannung ΔE und dem kapazitiven Strom i_c (immer 90°).
- ϕ_f : Phasen-Winkel zwischen effektiver AC-Spannung ΔE und dem Faraday'schen Strom i_f .
- ϕ : Phasen-Winkel zwischen angelegter AC-Spannung V und dem totalen AC-Strom i_t .

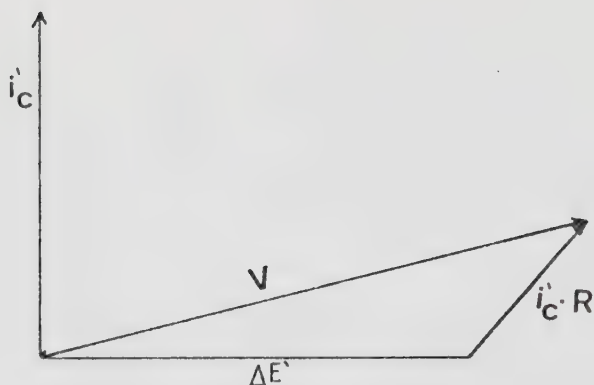


Abb.52: Vektordarstellung für Elektrolytlösung ohne Depolarisator. (' bezeichnet Größen in Elektrolytlösung ohne Depolarisator)

Die heterogene Elektronenübertragungs-Geschwindigkeitskonstante k_s wurde nach Gleichung 69 berechnet. Mit der Voraussetzung, daß D_{Ox} und D_{Red} nur wenig voneinander verschieden sind und der Durchtrittsfaktor α ungefähr 0,5 beträgt, ist D aus der Ilkovič-Gleichung erhältlich.

Für unsere Messungen benutzten wir ein PAR-electrochemistry-System Modell 170. Die Peak-to-Peak-Amplitude der modulierten Wechselspannung betrug 10 mV. In allen Experimenten wurde die Stromdichte in Peak-to-Peak-Werten angegeben. Die Untersuchungen mit der Quecksilber-Tropf -Elektrode (DME) wurden mit einem PAR-droptimer durchgeführt. Die Lebensdauer eines Tropfens war auf 0,5 sec. begrenzt, die natürliche Lebensdauer betrug ungefähr 6 sec.

Vor jeder Messung wurde der Null-Punkt des Phasen-Winkels ge-eicht. Die Einzelheiten dieser Eichung sind beschrieben¹²⁶⁾. Zur Messung der resultierenden Ströme wurde der Phasen-

Winkel in Stufen von 5 bis 10 Grad verändert. Die Auftragung des Stroms gegen den Phasen-Winkel ergab eine Sinus-Kurve, aus der die Amplitude und die Phasenverschiebung graphisch entnommen wurden. Es erschien vorteilhaft, den Phasen-Winkel und den AC-Strom auf diese Weise zu bestimmen, weil dabei mehrere Phasenmessungen berücksichtigt werden können. Eine andere Möglichkeit wäre die Registrierung der in-Phase und out-of-Phase Komponente und anschließender Auftragung in einer "komplexen-Admittanz-Ebene", wie von Rehbach und Slyters¹²⁷⁾ vorgeschlagen.

Hier wird über Ergebnisse mit einer Quecksilber-Tropf-Elektrode (DME) und einer Platin-Scheiben-Elektrode berichtet. In Abb.53 wird der kapazitive Strom an beiden Elektroden in Abhängigkeit von der Frequenz gezeigt; es besteht eine lineare Beziehung. An einer Platin-Elektrode nimmt der kapazitive Strom mit der Zeit ab und erreicht nach einigen Stunden einen konstanten Wert. Der Depolarisator wurde zugegeben und reduziert bzw. oxidiert, wenn die Kapazität der Doppelschicht ihren konstanten Wert erreicht hatte.

Bei den zur Diskussion stehenden organischen Elektrolyten wird ein beträchtlicher Ohmscher Widerstand beobachtet, der nicht vollständig kompensiert werden kann. Deswegen untersuchten wir den Wert dieses unkompensierten Widerstandes genauer. In BN/0.1m TBAP ergeben sich als Mittelwerte für R 2.08 Kiloohm an der Platin-Elektrode und 3.60 Kiloohm an der DME, in AN/0.1m TBAP 0.36 Kiloohm an der Platin- und 0.68 Kiloohm an der Quecksilber-Elektrode. Experimente mit kleinen Frequenzen ergaben unsichere R-Werte, weil Resonanzen auftraten und die gemessenen Signale klein waren.

Der Faraday'sche Strom ist sowohl an der Platin- als auch an der Quecksilber-Elektrode proportional zur Wurzel der AC-Frequenz (Abb.54). Bei hohen Frequenzen erreicht der Strom

Maximalwert. Bei Verwendung einer Pt-Elektrode nimmt dieser Wert bei noch höheren Frequenzen wieder ab.

Der lineare Bereich der Kurve i_f gegen $f^{1/2}$ ist bei Benutzung einer Hg-Elektrode größer als mit einer Pt-Elektrode. Außerhalb dieses Bereiches verhält sich das System irregulär. Deswegen wurden die kinetischen Daten aus diesem linearen Bereich entnommen. Der Cotangens des Phasen-Winkels ϕ_f zeigt eine ähnliche Frequenzabhängigkeit (Abb.55).

Die heterogene Elektronenübertragungs-Geschwindigkeitskonstante k_s wurde nach Gleichung 69 berechnet. Die Diffusionskoeffizienten (D) ergaben sich aus den diffusionskontrollierten Grenzströmen nach der Ilković-Gleichung (Tab.16). Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab.17 zusammengestellt.

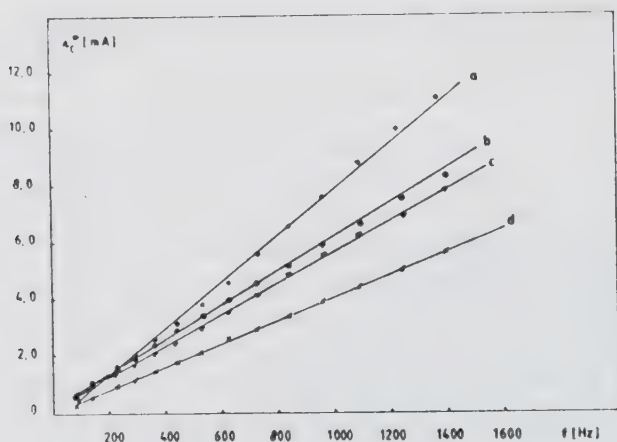


Abb.53: Frequenzabhängigkeit des kapazitiven Stroms.
 i_c : kapazitiver Strom reduziert zu 10 mV (P.P.)
 effektive AC-Spannung
 a : Hg-Elektrode in AN/0.1m TBAP
 b : Pt-Elektrode in AN/0.1m TBAP
 c : Pt-Elektrode in BN/0.1 TBAP
 d : Hg-Elektrode in BN/0.1 TBAP

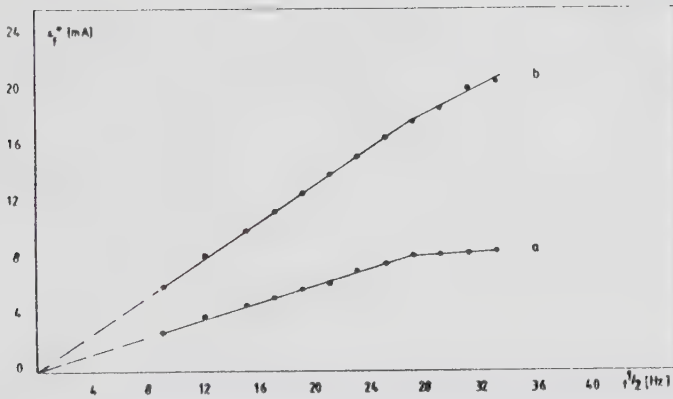


Abb. 5/4a: Frequenzabhängigkeit des Faraday'schen Stroms des DPTCH an der Hg-Elektrode
a : in BN/0.1m TBAP
b : in AN/0.1m TBAP

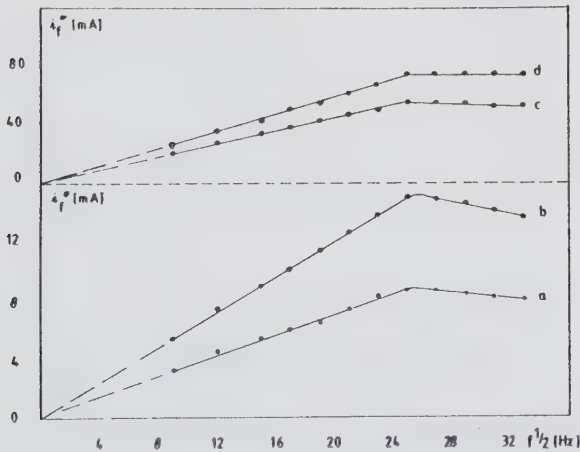


Abb. 5/4b: Frequenzabhängigkeit des Faraday'schen Stroms des DPTCH an der Pt-Elektrode.
a: Reduktion in BN b: Oxidation in BN
c: Reduktion in AN d: Oxidation in AN

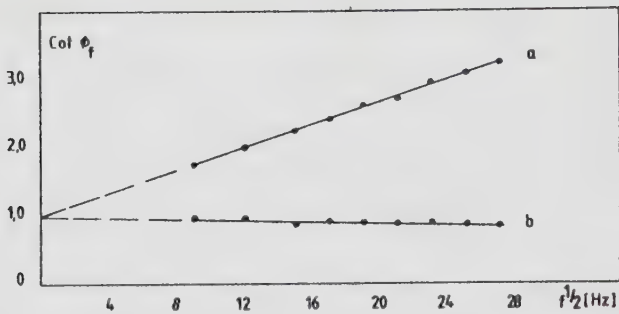


Abb.55a: Frequenzabhängigkeit des Phasen-Winkels des DPTCH an der Hg-Elektrode
a: in BN/0.1m TBAP
b: in AN/0.1m TBAP

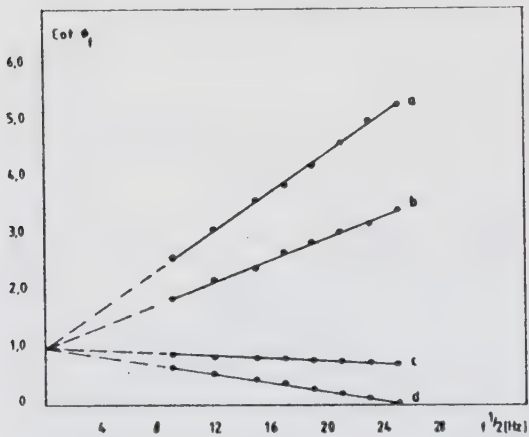


Abb.55b: Frequenzabhängigkeit des Phasen-Winkels des DPTCH an der Pt-Elektrode
a: Reduktion in BN/0.1m TBAP
b: Oxidation in BN/0.1m TBAP
c: Reduktion in AN/0.1, TBAP
d: Oxidation in AN/0.1m TBAP

Lösg.- mittel	DPPH	DPTCH	Mono-	Bis-	Tris- hydrazyl
BN	3.67×10^{-6}	2.79×10^{-6}	1.93×10^{-6}	3.05×10^{-6}	1.61×10^{-6}
AN	1.34×10^{-5}	1.59×10^{-5}	1.05×10^{-5}	1.43×10^{-5}	0.89×10^{-5}

Tab.16: Diffusionskoeffizienten (D in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$) der verschiedenen Hydrazyle.

In der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele beschrieben, mittels AC-Technik die k_s -Werte von Sandwich-Verbindungen wie Cobalticinium/Cobaltocen oder Nikelicinium/Nikelo-
cen¹²⁴⁾ zu bestimmen. Bei rein organischen Verbindungen wurde diese Technik bisher noch nicht angewandt. Jedoch ermittelten verschiedene Autoren die k_s -Werte von Chinon- und Stilben-derivaten, von Cyclooctatetraen und von Azocinen durch CV-Voltametrie mit Ring-Disc-Elektrode und verglichen diese Ergebnisse mit Berechnungen aufgrund der Marcus-Theorie^{129,130)}. Da diese Methode umständlich und nur schlecht reproduzierbar ist, versuchten wir diesen Parameter für Hydrazyle mit Hilfe der AC-Technik zu bestimmen. Diese grundlegenden Arbeiten stellen eine wesentliche Voraussetzung zur Untersuchung der Kinetik der Reaktion von Hydrazylen an den Elektroden dar.

Im Laufe dieser Arbeiten zeigte es sich, daß die k_s -Werte abhängig sind von der Struktur der Verbindung, der Lösungsmittel und vom Elektrodenmaterial. Für diese Abhängigkeit wird im Folgenden eine Erklärung versucht.

Aufgrund unserer Meßergebnisse (Tab.17) ergaben sich folgende Zusammenhänge:

Der k_s -Wert eines Hydrazyls ist

an der Hg-Elektrode um den Faktor 3-5 größer als an der Pt-Elektrode im gleichen Lösungsmittel,

DPPH				DPTCH				Monohydrazyl				Bishydrazyl				Trishydrazyl							
A ⁺	Lm ⁺	R	O	R	O	R	O	R _{II}	R _I	O _I	O _{II}	R _{III}	R _{II}	R _I	O _I	O _{II}	O _{III}						
Hg	BN	0.263	-	0.176	-	0.132	-	0.061	0.103	-	-	0.041	0.052	0.076	-	-	-						
Hg	AN	1.079	-	0.863	-	0.693	-	0.193	0.413	-	-	0.128	0.164	0.320	-	-	-						
Pt	BN	0.063	0.076	0.051	0.060	0.042	0.046	0.026	0.033	0.040	0.035	0.013	0.021	0.025	0.036	0.033	0.030						
Pt	AN	0.213	0.220	0.181	0.191	0.162	0.165	0.082	0.121	0.149	0.129	0.044	0.064	0.106	0.137	0.122	0.104						

Tabelle 17: Heterogene Elektronen-Übertragungsgeschwindigkeitskonstante (k_s in cm sec^{-1}) der verschiedenen Hydrazyle

Hg : Quecksilber-Tropf-Elektrode (DME)

Pt : Platin-Scheiben-Elektrode

R : Reduktion

O : Oxidation

A⁺ : Arbeitselektrode

Lm⁺ : Lösungsmittel

in AN um den Faktor 3-5 größer als in BN an der gleichen Elektrode.

Bei Variation der Hydrazyle ergibt sich für gleiches Lösungsmittel und Elektrodenmaterial

$$k_s(\text{DPPH}) > k_s(\text{DPTCH}) > k_s(\text{Mono-}) > k_s(\text{Bis-}) > k_s(\text{Tris-
hydrazyl})$$

für die jeweils entsprechenden Elektronenübergangsschritte.

Sowohl für Bis- als auch für Trishydrazyl gilt bei gleichem Lösungsmittel und gleichem Elektrodenmaterial, daß der k_s -Wert der ersten Reduktions- bzw. Oxidationsstufe größer ist als der der zweiten Stufe der gleichen Verbindung. Beim Trishydrazyl sind jeweils die k_s -Werte der zweiten Stufe größer als die der entsprechenden dritten.

Der Deutung der k_s -Werte muß vorausgeschickt werden, daß hier die Ergebnisse von kinetischen Messungen an Phasengrenzflächen vorliegen. Dies bedeutet, daß die Ergebnisse durch Verunreinigungen, die die Struktur der Grenzfläche Metall/Elektrolyt beeinträchtigen, erheblich beeinflusst sein können. Dies gilt in besonderem Maße für die Platin-Elektrode, bei der keine Aussagen bezüglich der Bildung von Platinoxiden gemacht werden können; sie können unter den experimentellen Gegebenheiten nicht kontrolliert werden.

Die Deutung der Ergebnisse bezieht sich daher vor allem auf die Ergebnisse, die mit der Hg-Elektrode erzielt wurden.

Der Befund, daß k_s bei allen untersuchten Systemen in Acetonitril deutlich größer als in Benzonitril in der elektrolytischen Doppelschicht adsorbiert wird, bedeutet, daß in diesem Lösungsmittel die Depolarisator-Moleküle erst die Lösungs-

mittelmoleküle in der Doppelschicht verdrängen oder umorientieren müssen, um in eine für den Elektronenübergang geeignete Position an der Phasengrenzfläche zu kommen. Die Adsorption von Benzonitril aus Acetonitril konnte von Wegert nachgewiesen werden¹²⁸⁾.

Es fällt auf, daß die Reduktion der Verbindungen mit zwei bzw. drei gleichwertigen elektroaktiven Zentren (Bis- bzw. Trishydrazyl) deutlich langsamere Durchtrittsreaktionen zeigt als beim entsprechenden Monohydrazyl. Es fällt schwer, aus dem vorliegenden Material gezielte Aussagen zu machen. Der Effekt könnte in zweifacher Weise erklärt werden:

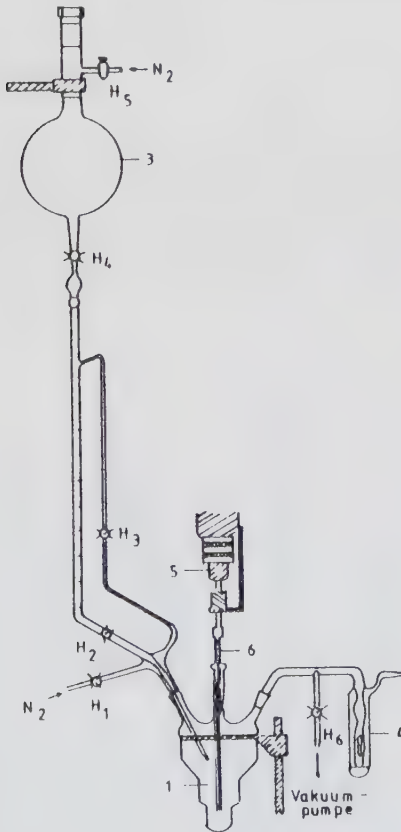
1) Die Umorientierung der Solvathülle erfordert bei den Poly-Radikalen mehr Zeit als beim Mono-Radikal, wobei offen bleibt, ob dies für die oxidierte oder reduzierte Form des Depolarisators gilt.

2) Es liegt ein reiner Entropieeffekt vor, d.h. die Aktivierungsentropie des Tris- bzw. Bishydrazyls ist deutlich größer als die von Monohydrazylen.

Zur weiteren Untersuchung dieser Hypothesen ist eine wesentlich verfeinerte Meßapparatur notwendig, die es z.B. erlauben würde, die Temperaturabhängigkeit von k_s zu studieren.

4. Experimenteller Teil

4.1. Aufbau der Meßapparatur

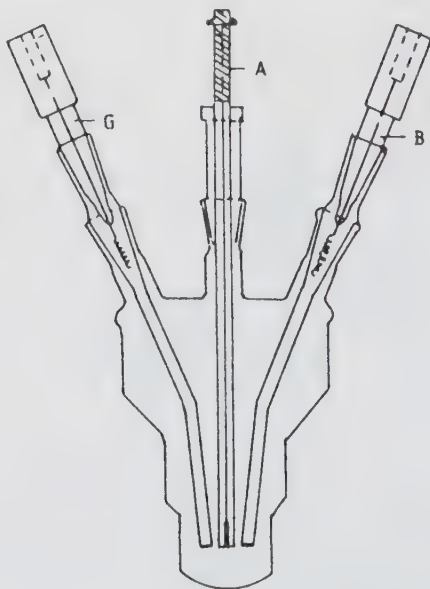


Die Messungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Wasser und Sauerstoff sind elektroaktiv und wirken selbst als Depolarisatoren. Um Überlagerung von Stufen oder chemischen Reaktionen der Radikale zu

vermeiden, schließt man beide Komponenten von vornherein im Versuch aus. Dazu arbeitet man unter getrocknetem und sorgfältig von Sauerstoff befreitem Stickstoff, wofür eine besondere Anordnung der Meßapparatur wie in Abb.56 benutzt wurde.

4.2. Die Elektroden

Die folgende Abb.57 zeigt die Meßzelle mit den drei Elektroden im Schnitt. Ein Dreielektrodenverfahren wurde angewandt, um den IR-Abfall kompensieren zu können. Die Elektrodenräume sind durch D_4 -Fritten von der Depolarisatorlösung getrennt.



4.2.1. Arbeitselektrode

Eine Platin-Scheibenelektrode, die durch Einpassen eines Pt-Stiftes in einen KPG-Rührschaft hergestellt wurde, diente als rotierende Scheibenelektrode (RDE) für DC-Voltametrie und als stehende Elektrode für CV- und AC-Voltametrie. Für DC-Voltametrie dreht die Platinelektrode ein Elektromotor der Firma Metrohm Typ EA-682 um ihre Achse (mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 750 Umdrehungen pro Minute), wobei der Schlag der Elektrode möglichst klein sein sollte. Die Platinelektrode wurde vor jeder Messung plan geschliffen und mit Chromoxid poliert, anschließend drei Minuten in Chromschwefelsäure getaucht und danach mit dest. Wasser gespült und getrocknet. Mit dieser Vorbehandlung erreichten wir die beste Reproduzierbarkeit der Potentiale.

4.2.2. Bezugselektrode

In 1,2-Dichloräthan, Benzonitril und Acetonitril war die Bezugselektrode eine Ag/AgCl-Elektrode, die in eine gesättigte Lösung von Tetramethylammoniumchlorid $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in jeweils das gleiche Lösungsmittel tauchte und folgendermaßen hergestellt wurde:

Der Silberdraht wurde mit Aceton entfettet, dann kurz in konzentrierte Salpetersäure getaucht und gut mit dest. Wasser gewaschen. Durch anodische Oxidation in 0.1M Salzsäure p.a. mit einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 wurde eine Silberschicht erzeugt. Nach zwei Stunden wurde die Elektrolyse abgebrochen, die Elektrode gut mit dest. Wasser gespült und dann sechs Stunden bei 150° getrocknet. Die abgekühlte Elektrode wurde erneut eine Stunde mit 2.5 mA/cm^2 in 0.1M Salzsäure p.a. anodisiert, dann gewaschen und zwölf Stunden bei 150°C

getrocknet. Die Elektrode hat hellbraunes Aussehen. Durch wiederholtes Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurden Sauerstoff und Wasserspuren von der Oberfläche der Elektrode entfernt. Etwa zwei bis drei Tage nach Ansetzen der Elektrode hat sich ein konstantes Bezugspotential eingestellt.

In Dimethylsulfoxid (DMSO) war die Bezugsselektrode eine Ag/AgClO_4 -Elektrode¹³¹⁾, die folgendermaßen hergestellt wurde:

Der Silberdraht wurde mit Aceton entfettet, dann kurz in konzentrierte Salpetersäure getaucht und gut mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Durch wiederholtes Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurden Sauerstoff und Wasserspuren von der Oberfläche der Elektrode entfernt. Dann wurde der Silberdraht in 0.1 m Lösung von getrocknetem Silberperchlorat (AgClO_4) in sauerstoff- und wasserspurenfreies DMSO getaucht. Etwa vier bis fünf Tage nach Ansetzen der Elektrode hat sich ein konstantes Bezugspotential eingestellt.

In Tetrahydrofuran (THF) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) war ein Silberdraht Bezugsselektrode¹⁰⁴⁾. Ein so sauberer Silberdraht wie vorher wurde in eine 0.1 m Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in jeweils dem gleichen Lösungsmittel getaucht. Nach zwei bis drei Tagen hatte sich an der Elektrode ein konstantes Bezugspotential eingestellt.

Geeicht werden alle Elektroden an der Reduktionsstufe des Cobalticiniumperchlorat/Cobaltocen in Benzonitril in der DC-Technik. Cobalticiniumperchlorat wird bei $-743 \text{ mV}^{44)$ in einem Einelektronenschritt reduziert (gemessen gegen Ag/AgCl in Benzonitril). Das Umrechnen des Bezugspotentials auf das Potential der Normal-Wasserstoff-Elektrode ergibt folgende Differenz^{132,133)}:

$$E[\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Ph-CN ges.}(\text{CH}_3)_4\text{NCl}]-E_{\text{H}}^0(\text{H}_2\text{O}) = -176 \text{ mV.}$$

Cobalticiniumperchlorat wird aus Cobaltocen hergestellt¹¹³⁾, welches in einer benzolischen Lösung im Handel erhältlich ist. Die benzolische Lösung wird mit 0,01 m Perchlorsäure umgesetzt und dabei an der Luft durch den Sauerstoff oxidiert. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Benzol gewaschen, über Aktivkohle gekocht, filtriert und eingengt. Bei 0°C fallen die gelben Kristalle von Cobaltociniumperchlorat aus, die man noch einige Male aus Wasser umkristallisiert.

4.2.3. Die Gegenelektrode

Wegen des hohen Innenwiderstandes der Elektrolytlösung arbeiten wir nach dem Dreielektrodenverfahren^{10,13,20)}, bei dem der Stromtransport über eine Hilfselektrode, die Gegenelektrode, erfolgt. Ein etwa 5 cm langer gewendelter Platindraht wurde mit Salpetersäure (konz.) und dest. Wasser gereinigt. Diese Elektrode tauchte in eine Fritte mit Elektrolytlösung (jeweils das gleiche Lösungsmittel und Leitsalz) und bildete die Gegenelektrode.

4.3. Lösungsmittel-Reinigung

Als Lösungsmittel wurden Benzonitril (BN), Dimethylsulfoxid (DMSO), 1,2-Dichloräthan (EtCl_2), Tetrahydrofuran (THF), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Acetonitril (AN) benutzt.

4.3.1. Benzonitril (BN)

Benzonitril wurde im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) bei 25°C entgast. Die weiteren Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt. Pro Liter Benzonitril wurden 50 ml Phosphorsäure zugegeben. Die Vakuum-Destillation (10 Torr) lieferte nach 24 Stunden Rühren 15 % Vorlauf, der verworfen wurde, und 70 % Hauptfraktion. Dieses Verhältnis der Fraktionen wurde bei den weiteren Destillationen beibehalten. Die Hauptfraktion wurde mit Phosphorpentoxid p.a. 24 Stunden gerührt, anschließend bei 10 Torr über eine 50cm-Kolonne mit Raschigringen fraktioniert. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt. Bei der letzten Destillation muß der Destillationsrückstand hellgelb sein. In das so vorgereinigte Benzonitril wurde zur Entfernung letzter Wasserspuren 1 g Kalium pro Liter gegeben. Dann wurde sorgfältig fraktioniert (120cm Kolonne mit Raschigringen, Rücklaufverhältnis etwa 50:1). Das gereinigte Lösungsmittel wurde unter Lichtausschluß aufbewahrt.

4.3.2. Dimethylsulfoxid (DMSO)

Dimethylsulfoxid wurde viermal mit Calciumhydrid (5 g CaH_2 pro Liter DMSO) 24 Stunden gekocht, und jeweils anschließend bei 14 Torr über eine 50cm Kolonne mit Raschigringen unter Stickstoff fraktioniert. Die Hauptfraktion wurde nochmals sorgfältig über eine 120cm Kolonne mit Raschigringen bei einem Rücklaufverhältnis von etwa 50:1 fraktioniert. Das gereinigte DMSO wurde unter Lichtausschluß aufbewahrt.

4.3.3. 1,2-Dichloräthan (EtCl_2)

1,2-Dichloräthan wurde mit Phosphorpentoxid 24 Stunden gekocht, anschließend fraktioniert. Die Hauptfraktion wurde weiter mit Calciumhydrid 24 Stunden gekocht, anschließend fraktioniert. Dann wurde mit Kaliumpermanganat 24 Stunden gerührt und anschließend ebenfalls fraktioniert, anschließend zweimal über eine 120cm Kolonne mit Raschigringen und einem Rücklaufverhältnis von etwa 50:1 fraktioniert. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt. Das gereinigte Lösungsmittel wurde unter Lichtausschluß aufbewahrt.

4.3.4. Tetrahydrofuran (THF)

Tetrahydrofuran wurde mit Kaliumhydrid 12 Stunden gekocht und dann fraktioniert. Darauf wurde mit basischem Aluminiumoxid (Woelen Aktivität I) 12 Stunden gekocht, anschließend fraktioniert, dann 6 Stunden mit Natrium gekocht und anschließend über eine 120cm Kolonne mit Raschigringen und einem Rücklaufverhältnis von etwa 50:1 fraktioniert. Der letzte Vorgang wurde mit Kalium wiederholt. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt. Das gereinigte Lösungsmittel wurde unter Lichtausschluß aufbewahrt.

4.3.5. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)

HMPT wurde zweimal mit Calciumhydrid 24 Stunden unter Stickstoff im Ölpumpenvakuum (12 Torr) gekocht und anschließend fraktioniert. Dieser Vorgang wurde noch zweimal mit Lithium-Aluminium-hydrid (LiAlH_4) wiederholt. Dann wurde die Haupt-

fraktion über eine 120cm Kolonne mit Raschigringen und einem Rücklaufverhältnis von 50:1 unter Stickstoff fraktioniert. Das gereinigte Lösungsmittel wurde unter Lichtausschluß aufbewahrt.

4.3.6. Acetonitril (AN)

Acetonitril wurde nach der modifizierten Methode von Walter und Rumaloy gereinigt^{134,135}.

Die Meßbereiche der genannten Lösungsmittel mit Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) als Leitsalz (0,1m) und die verwendeten Bezugsselektroden sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Lösg.- mittel	E^K (mV)	E^a (mV)	Meßbe- reich (mV)	Bezugs- elektrode
$EtCl_2$	-1100	+2250	3350	Ag/AgCl
BN	-2000	+2400	4400	Ag/AgCl
AN	-1800	+2300	4100	Ag/AgCl
THF	-2300	+1100	3400	Ag-Draht
DMSO	-2550	+1000	3550	Ag/AgClO ₄
HMPT	-2200	+1260	3460	Ag-Draht

Vor jeder Messung wurde das Leerpolarogramm überprüft.

4.4. Das Leitsalz

Tetra-n-butylammoniumperchlorat (TBAP) dient in einer Konzentration von 0,1 m als Leitsalz. TBAP (Fa.Fluka) wurde viermal aus einem Äthanol/Wasser-Gemisch (9:1) umkristallisiert und am Hochvakuum (120°C , 12 h) getrocknet. Das farblose Salz bildet wohlausgebildete Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 213°C - 214°C ¹³⁶⁾. Das auf diese Weise hergestellte Leitsalz enthält für elektrochemische Untersuchungen keine wesentliche Verunreinigung.

4.5. Meßinstrumente

Die DC- und CV-Voltamogramme wurden mit folgenden Geräten ausgeführt: Spannungsquelle: Voltage Scan Generator VSG 72; Potentiostat: Potential Control Amplifier PCA 72 C der Fa. Bank Elektronik, Göttingen; Schreiber: Servogor XY der Fa. Metrawatt, Nürnberg; Digital-Multimeter: T 2201 der Fa. Hartmann & Braun, Frankfurt.

Für die AC-Technik wurde das Elektronische System Model 170 der Fa.Princetown Applied Research Corporation (PAR) in Princetown, New Jersey, benutzt. Gemessen wurde mit einem eingebauten X-Y-Schreiber. Die Phasen-empfindliche Stromregistrierung erlaubt im AC-Experiment, die Abhängigkeit der Wechselströme von der Verschiebung zum Eingangssignal zu messen¹²⁶⁾.

4.6. Die untersuchten Substanzen⁺

Das DPPH wurde von Fa.Fluka gekauft und ohne weitere Vorbehandlung zur Messung verwendet.

Die Hydrazyle II, IIIb, IVa, IVb, IVd-k und V wurden nach Lit.4-6 synthetisiert, weiterhin wurden die Verbindungen IIIa und IVc folgendermaßen hergestellt:

Die nucleophile Substitution eines Fluoratoms in 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol durch N,N-Diphenylhydrazin in Benzol bei 15°C führt zur Bildung von N,N-Diphenyl-3,5-difluor-2,4,6-tricyanphenyl-hydrazin (F_p 153-155°C) und die Substitution eines Chloratoms in 1,3-Bis-(N,N-diphenylhydrazin)-5-chlor-2,4,6-tricyanbenzol durch Na-Phenolat in Ethanol bei 78°C unter Stickstoff ergibt 1,3-Bis-(N,N-diphenylhydrazin)-5-phenoxy-2,4,6-tricyanbenzol (F_p 205-207°C). Die Oxidation dieser beiden Hydrazin-Derivate mit Bleidioxid lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden Hydrazyle IIIa und IVc.

Für die beschriebenen elektrochemischen Messungen wurden nur frisch hergestellte, dünnschichtchromatographisch einheitliche, bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknete Verbindungen verwendet.

Um Sekundärveränderungen der Hydrazyle in der Lösung zu vermeiden (Licht, Temp., Lösungsmittel-Reaktionen), wurden die Messungen sofort nach Lösen der jeweiligen Substanz durchgeführt. Besondere Vorsicht (Licht!) ist im Falle des Tris-hydrazyl V geboten.

⁺) Die untersuchten Substanzen (ausg.DPPH) wurden in Zusammenarbeit mit Dr.J.Rieser synthetisiert.

4.7. Die Stickstoffreinigung

Der BTS-Katalysator wurde vier Stunden im Stickstoffstrom von Sauerstoff befreit. Die Aktivierung erfolgte im Wasserstoffstrom bei 150°C , bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumhydroxide und granuliertes Phosphorpentoxid (p.a. zur Gasreinigung) wurden direkt eingesetzt.

4.8. Reinigung der Glasgeräte

Bei elektrochemischen Messungen benötigtes Glasgerät wurde mit einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat in 40proz. Kalilauge gereinigt, dann mit Salzsäure (konz.), anschließend mit dest. Wasser gespült und bei 150°C getrocknet. Vor Benutzung wurde mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet, um Wasserstoff und Wasserspuren zu entfernen.

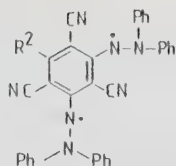
5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der DC-Voltametrie und Cyclischen Voltametrie das elektrochemische Verhalten von verschiedenen Hydrazyl-Derivaten studiert.

1) N,N-Diphenyl-picrylhydrazyl (DPPH) kann in reversiblen Einelektronenübergängen oxidiert und reduziert werden. Die Messungen in 1,2-Dichloräthan (EtCl_2), Benzonitril (BN), Acetonitril (AN), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zeigen, daß die Reduktions-Halbstufenpotentiale vom Lösungsmittel beeinflußt werden, die Oxidations-Halbstufenpotentiale dagegen nicht. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen der Elektronendonizität des Lösungsmittels und den Reduktions-Halbstufenpotentialen.

2) N,N-Diphenyl-2,4,6-tricyanbenzol-hydrazyl (DPTCH) wird ebenfalls in Einelektronenschritten oxidiert und reduziert. Die Lagen der Halbstufenpotentiale, verglichen mit denen des DPPH, entsprechen nicht denen, die man anhand der Substituentenabhängigkeit von Halbstufenpotentialen im allgemeinen erwartet. In allen verwendeten Lösungsmitteln ist sowohl die Oxidation als auch die Reduktion des DPTCH verglichen mit DPPH erschwert.

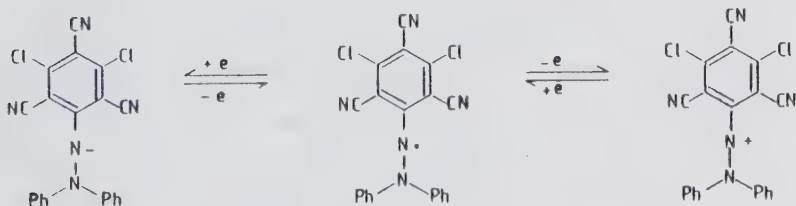
3) Die Untersuchung von Substituenten des Bishydrazyls:

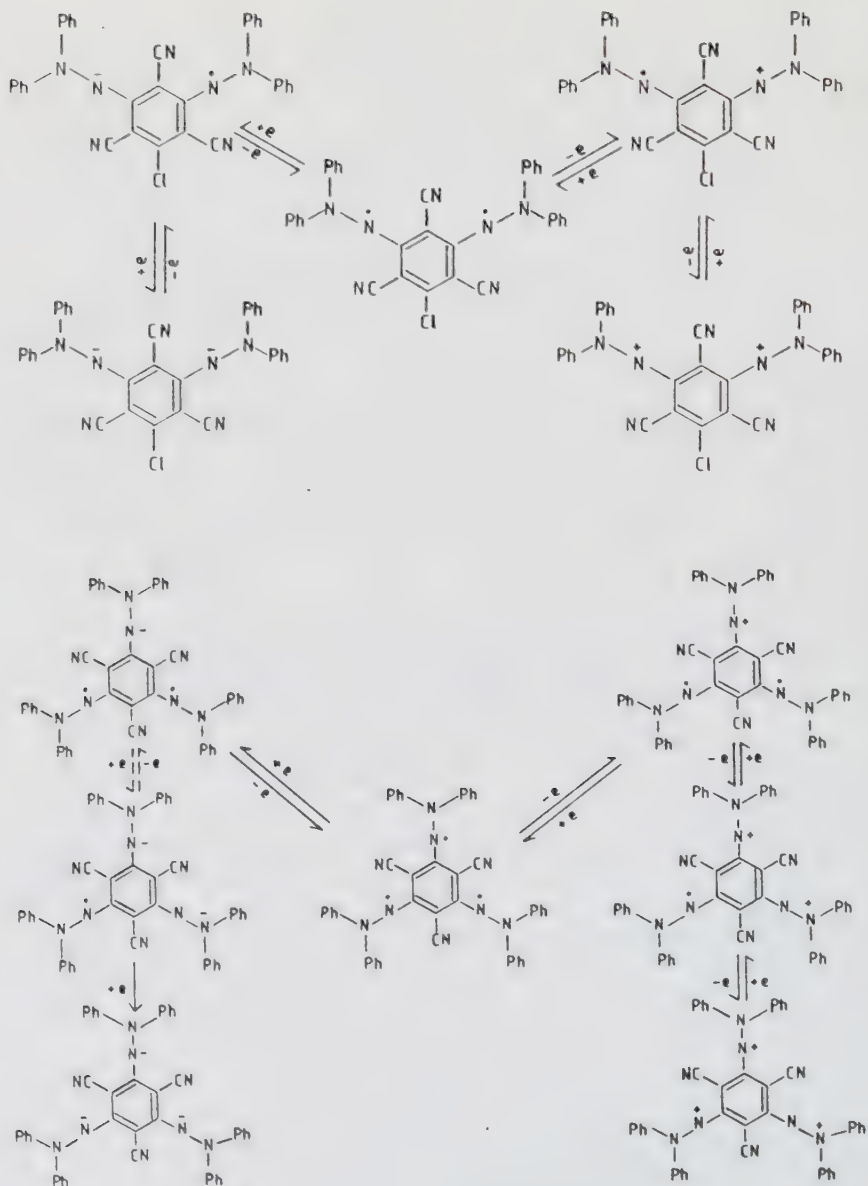


R ²	F	Cl	O-Ph	N ₃	S-Ph	S-C ₁₆ H ₃₃	NH-C(CH ₃) ₃	NH ₂	NH-Ph	
IV	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>k</u>

liefert den erwarteten Zusammenhang zwischen Substituenten und Halbstufenpotentialen entsprechend der Hammet-Gleichung.

4) N,N-Diphenyl-3,5-dichlor-2,4,6-tricyanphenylhydrazyl (Monohydrazyl), 1,3-Bis-(N,N-diphenylhydrazyl)-5-chlor-2,4,6-tricyanbenzol (Bishydrazyl) und 1,3,5-Tris-(N,N-diphenylhydrazyl)-2,4,6-tricyanbenzol (Trishydrazyl) wurden mit den obengenannten Methoden und Lösungsmitteln untersucht. Dabei wurde folgendes Redoxschema gefunden:





5) Die Potentialdifferenzen der reversiblen Redoxübergänge der einzelnen Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln werden im Hinblick auf die Solvatation der Kationen und Anionen diskutiert. Mit Ausnahme von Tetrahydrofuran wird in allen Lösungsmitteln vergleichbares Solvationsverhalten gefunden, das im Wesentlichen durch elektrostatische Wechselwirkung von Ion und Lösungsmittel erklärt wird. Das unterschiedliche Verhalten von DPPH und DPTCH weist darauf hin, daß bei DPPH die Wechselwirkung der Nitrogruppen mit dem Solvens nicht vernachlässigt werden darf. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Elektronen-Donizität der verschiedenen Lösungsmittel und den Reduktions- und Oxidations-Halbstufenpotentialen. THF gehorcht dieser Beziehung nicht.

6) Die heterogene Elektronen-Übertragungs-Geschwindigkeitskonstante k_s wurde bei DPPH, DPTCH, Mono-, Bis- und Trishydrazyl an Hg- und Pt-Elektrode in den Lösungsmitteln Benzonitril und Acetonitril mit Hilfe der AC-Voltametrie bestimmt. Es ergaben sich Werte zwischen etwa 10^{-2} und $10^{-1} \text{ cm sec}^{-1}$. Die k_s -Werte der Hydrazyle sind in Elektrolyten mit Benzonitril durchweg kleiner als in solchen mit Acetonitril. Bemerkenswert ist ferner die Verlangsamung des Elektronendurchtritts bei Trishydrazyl und Bishydrazyl verglichen mit Monohydrazylen.

6. Literaturverzeichnis

1. S.Goldschmidt, K.Renn, Ber.dtsch.Chem.Ges. 55,628(1922)
2. A.R.Forrester, J.M.Hay, R.H.Thomsen, Organic Chemistry of stable Free Radicals, 1.Aufl. Academic Press, New York 1968
3. J.Heilderberg, J.A.Weil, J.Am.Chem.Soc. 86,5173(1964)
4. J.Bretschneider, K.Wallenfels, Tetrahedron 24,1063(1968)
5. J.Rieser, G.Kothe, K.Wallenfels, Liebigs Ann.Chem. 1398(1975)
6. J.Rieser, K.Wallenfels, ibid. 1739(1976)
7. V.Gutmann, Chemische Funktionslehre, Springer Verlag Wien 1971; Inorg.Nucl.Chem.Letters 2,247(1966)
8. R.Brücka, Physikalische Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 7.Aufl. 1968
9. K.J.Vetter, Elektrochemische Kinetik, S.97, Springer Verlag, Berlin 1961
10. R.N.Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker, New York, 1969
11. V.G.Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey 1962
12. P.Delahay, Double layer and Elektrode kinetics, Interscience Publishers, New York, 1965
13. P.Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Kap.3, Interscience Publishers, New York 1954
14. A.Fick Pogg, Ann. 24,59(1855)
15. K.J.Vetter, Elektrochemische Kinetik, S.8, S.96ff., Springer Verlag, Berlin 1961
16. siehe 10., S.43ff.
17. V.G.Levich, Acta Physicochem. U.S.S.R. 17,257(1942)
18. W.Nernst, Z.Physik.Chem. 47,52(1904)
19. F.Beck, Elektroorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1974

20. H.H.Bauer, Electrodics, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1972
21. H.von Helmholtz, Wied, Ann. 7, 337(1879)
22. A.Gouy, J.Phys. 2, 457(1910), Compt.Rend. 149, 654(1909)
23. D.L.Chapman, Phil.Mag. 25, 475(1913)
24. O.Stern, Z.Elektrochem. 30, 508(1924)
25. H.S.Eyring, S.Glasstone, K.J.Laidler, J.Chem.Phys. 7, 1053(1939)
26. H.H.Bauer, J.Elektroanal.Chem. 16, 419(1968)
27. R.Parasons, Croatica Chemica Acta, 42, 281(1970)
28. J.Kroyta, J.Dvorak, V.Bohackova, Electrochemistry, Methuen, London 1970, S.225
29. ibid. S.165
30. H.Matsude, Y.Ayaba, Z.Elektrochem. 52, 494(1955)
31. S.Piekaroki, R.N.Adams, Physical Methods of Organic Chemistry, Ed. A.Weisberger, B.W.Rossiter, Interscience Publishers, New York 1969, 4.Aufl. Teil II, Kap.VII
32. E.R.Brown, R.F.Large, ibid. Kap.VI
33. siehe 10., S.244ff. und siehe 31.
34. R.N.Adams, M.D.Hawley, S.W.Feldberg, J.Phys.Chem. 71, 851(1967)
35. H.Schmidt, M.V.Stackelberg, Neuartige Polarographische Methoden, Verlag Chemie 1962
36. W.Nernst, E.S.Merriam, Z.Physik.Chem. 53, 235(1905)
37. W.Vielstich, Z.Elektrochemie 57, 946(1953)
38. D.P.Gregory, A.C.Riddiford, J.Chem.Soc. 3756(1956)
39. A.C.Riddiford, Adv.Elektrochem.Eng. 4, 47(1966)
40. Z.Galus, R.N.Adams, J.Elektroanal.Chem. 4, 148(1962)
41. A.N.Frumkin, Z.Physik.Chem. 207, 321(1957)
42. M.Breiter, K.Hoffman, Z.Elektrochemie 64, 462(1960)
43. J.Tomes, Collect.Czechoslov.Chem.Comm. 7, 198(1935)
44. W.Simmermann, Dissertation, Freiburg 1970, S.10
45. D.T.Sawyer, J.L.Roberts jr. Experimental Elektrochemie-
stry for Chemists, J.Wiley, New York 1974, S.118ff.
46. J.E.B.Randles, Trans Faraday Soc. 44, 327(1948)
47. A.Sevcik, Collect.Czechoslov.Chem.Comm. 13, 349(1948)

48. R.S.Nicholson, I.Shain, Anal.Chem. 36, 706(1964)
49. R.S.Nicholson, Anal.Chem. 37, 1351(1965)
50. R.S.Nicholson, I.Shain, Anal.Chem. 37, 178(1965)
51. R.S.Nicholson, Anal.Chem. 38, 1406(1966)
52. M.L.Olmstead, R.G.Hamilton, R.S.Nicholson, Anal.Chem. 41, 260(1969)
53. M.L.Olmstead, R.S.Nicholson, Anal.Chem. 41, 851(1969)
54. T.R.Mueller, R.N.Adams, Anal.Chim.Acta 23, 467(1960)
55. siehe 10. S.125ff.
56. R.F.Nelson, D.W.Leedy, E.T.Seo, R.N.Adams, Z.anal.Chem. 224, 184(1967)
57. R.S.Nicholson, Anal.Chem. 38, 370(1966)
58. Y.P.Gokhshtein, A.Y.Gokhshtein, Adv.in Polarography, I.S.Langmuir, Ed.Vol.2, Pergamon, Oxford 1960, S.463
59. W.Kemula, Z.Kublik, Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim. 6, 661(1953)
60. Z.Galus, R.N.Adams, J.Phys.Chem. 67, 862(1963)
61. Z.Galus, A.Y.Lee, R.N.Adams, J.Elektroanal.Chem. 5, 17(1963)
62. J.M.Saveant, E.Vianello, Electrochemica Acta 12, 629 (1967)
63. M.Mastragostino, L.Nadjo, J.M.Saveant, Electrochemica Acta 13, 721(1968)
64. C.P.Andrieux, L.Nadjo, J.M.Saveant, J.Electroanal.Chem. 26, 147(1970)
65. C.P.Andrieux, J.M.Saveant, J.Electroanal.Chem. 26, 223 (1970)
66. G.Kothe, A.Stüwe, H.Baumgärtel, Tetrahedron 28, 5957 (1972)
67. B.Case, N.S.Hush, R.Parsons, J.Electroanal.Chem. 10, 360(1965)
68. Electroanalytical Chemistry, Ed. A.J.Bard, Marcel Dekker, New York 1969, Band I, Kap.I: D.E.Smith, AC Polarography and Related Techniques: Theory and Practice

69. siehe 35, S.32
70. R.H.Müller, R.L.Garmen, M.E.Droz, J.Petras, Ind.Engng. Chem.Analyt. Ed. 10,339(1938)
71. J.Boeke, H.von Suchtelen, Philips techn. 4,243(1939)
72. ibid. Z.Elektrochem. 45,753(1939)
73. C.Mac Aleavy, Belg.Pat. 443003(1941); Franz.Pat. 886848 (1942)
74. B.Breyer, F.Gitmann, Austral.J.Sci. 8,21,163(1945)
75. ibid. Trans Faraday Soc. 42,645,650(1964); 43,785(1947); Discuss.Faraday Soc. 1,19(1947)
76. H.H.Bauer, P.J.Elving, Analyt.Chem. 30,334,341(1958)
77. ibid. J.Am.Chem.Soc. 82,2091(1960)
78. H.H.Bauer, D.L.Smith, P.J.Elving, 82,2094(1960)
79. H.H.Bauer, J.Elektroanal.Chem. 1,2(1959)
80. B.Breyer, F.Gutmann, S.Hacobian, Austral.J.Sci.Res., Ser. A3,567(1950); A5,500(1952)
81. B.Breyer, S.Hacobian, Austral.J.Chem. 2,7(1956); 6,186(1958); 8,322(1955); 7,225(1954)
82. ibid. Anal.Chim.Acta 16,497(1957)
83. B.Dreyer, H.H.Bauer, S.Hacobian, Austral.J.Chem. 7,305(1954)
84. B.Breyer, F.Gutmann, Trans.Faraday Soc. 42,645,650(1946)
85. ibid., Disc.Faraday Soc. 1,19(1947)
86. D.C.Grahame, Chem.Reviews 41,441(1947)
87. ibid., J.Am.Chem.Soc. 63,1207(1941); 68,301(1946)
88. P.Delahay, T.J.Adams, J.Am.Chem.Soc. 74,5740(1952)
89. H.Gerischer, Z.Elektrochem. 58,9(1954)
90. J.Schön, W.Mehl, H.Gerischer, ibid. 59,144(1954)
91. H.Schmidt, M.V.Stackelberg, J.Elektroanal.Chem. 1,133 (1959)
92. A.Kalyanasundaram, Proc.Indian Acad.Sci.,Sec. A33,316 (1951)
93. B.Erschler, Disc.Faraday Soc. 1,269(1947)
94. J.E.Randles, ibid. 1,11,47(1947)
95. J.van Cakenberghe, Bull.Soc.Chim.Belges. 60,3(1951)

96. K.S.G.Doss, S.L.Gupta, Proc.Indian Acad.Sci., Sec. A33, 316(1951)
97. K.Schwaba, H.Jehring, Z.Anal.Chem. 137, 36(1960)
98. F.V.Sturm, M.Ressel, Microchem.Journal, 5, 53(1961)
99. G.C.Barker, Anal.Chim.Acta, 18, 118(1958)
100. J.Biegler, B.Breyer, Rev.Polarogr. 7, 31(1959)
101. E.R.Brown, T.G.McCord, D.E.Smith, D.D.Deford, Anal.Chem. 38, 1119(1966)
102. siehe 26, S.441, 456
103. E.Solon, A.J.Bard, J.Am.Chem.Soc. 86, 1926(1964)
104. B.Lionel Funt, Derek G.Gray, Canadian Journal of Chemistry, 46, 1337(1962)
105. A.Weisberger, Techniques of Chemistry, Wiley Interscience, New York 1971, Vol.I, IIa, S.423ff., S.531ff.
106. D.H.Geske, A.H.Maki, J.Am.Chem.Soc. 82, 2671(1960)
107. W.Kemula, R.Sioda, Bull.Acad.Poln.Sci., Ser.Sci.Chim. 11, 394(1963)
108. I.V.Nelson, R.T.Iwamoto, Anal.Chem. 33, 1795(1961)
109. V.Gutmann, R.Schmid, Monatsch. 100, 2113(1969)
110. V.Gutmann, Monatsch. 104, 990(1973)
111. The Chemistry of Ether Linkge, Ed. Saul Patai, Interscience Publishers, London 1967, Kap.6: S.Searles, Jr. and M.Tamres, Basicity and Complexing Ability of Ethers, S.295ff.
112. P.Zuman, Substituent Effects in Organic Polarography, Oleum Press, New York 1967
113. J.F.Weiber, S.Katz, A.F.Voigt, Inorg.Chem. 1, 504(1962)
114. P.H.Rieger, I.Bernal, W.H.Reinmuth, G.Fraenkel, J.Am.Chem.Soc. 85, 683(1963); 83, 3918(1961)
115. T.Kubota, K.Nishikidia, H.Miyazaki, K.Iwawani, Y.Oishi, J.Am.Chem.Soc. 90, 5080(1968)
116. H.Matsuda, Y.Ayabe, Z.Elektrochem. 63, 1164(1959)
117. G.Kothe, unveröffentlichte Arbeit
118. V.Werner, Zulassungsarbeit 1971
119. G.Kothe et al. Tetrahedron 28, 5949(1972)

120. R.R.Wells, Chem.Rev. 63, 171(1963)
121. D.E.Smith in A.J.Bard (Ed.), Electroanalytical Chemistry, Vol.I, Marcel Dekker, New York 1966
122. H.Kojima, A.J.Bard, J.Electroanal.Chem. 63, 117(1975)
123. H.H.Bauer, P.J.Elving, J.Am.Chem.Soc. 82, 2091(1959)
124. W.E.Geiger, D.E.Smith, J.Electroanal.Chem. 50, 31(1974)
125. H.Gerischer, Z.Elektrochem. 62, 256(1958)
126. Instruction Manuel Electrochemistry System, Model 170, Princetown Applied Research Corporation (PAR), Princetown, New Jersey 1972, Chap.IV-2.2.6
127. M.Rehbach, J.M.Slyters, Rec.trav.Chim. 80, 469(1961); 81, 301(1962); 82, 525(1963)
128. H.Wegert, Diplomarbeit Freiburg 1975
129. J.M.Hale, Reaktionen of Molekules at Elektrodes, H.S.Husch, Ed. S.229-257, Wiley Interscience, New York 1971
130. N.R.Armstrong, Rod K.Quinn, J.Electrochem.Soc. 123, 646(1976)
131. G.J.Janz, R.P.T.Tomkins, Nonaqueous Electrolytes Handbook, Academic Press, New York 1972
132. H.M.Koepp, H.Wendt, H.Strehlow, Z.Elektrochem. 64, 483(1960)
133. G.Wilkinson, J.Am.Chem.Soc. 74, 6148(1952)
134. M.Walter, L.Ramaley, Anal.Chem. 45, 165(1973)
135. Privat Communication, J.Heinze, Chr.Heyne, H.Magg, F.Strohbuch, Süttinger, Freiburg 1976
136. W.F.Luder, P.B.Krauss, J.Am.Chem.Soc. 58, 255(1936)

7. Liste der Symbole

a	nach Nicholson ⁴⁸⁾ , $a = nFv/RT$ [sec^{-1}]
A	elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode [cm^2]
c ^e	Depolarisatorkonzentration auf der Elektrodenoberfläche
c ^h	Einwaagekonzentration des Depolarisators [Mol/l]
D	Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$]
DN	Donizitätszahl
e	Elementarladung [A sec]
EA	Elektronenaffinität
E _{1/2}	Halbstufenpotential [V]
E _p	Spitzenpotential (CV) [V]
E _{p/2}	Halbspitzenpotential (CV) [V]
E _{kin} _{1/2}	Halbstufenpotential einer durch eine homogene chemische Folgereaktion kinetisch kontrollierten Elektrodenreaktion
E _{DC}	Gleichstrompotential (AC) [V]
E	Umkehrpotential (CV) [V]
E _i	Startpotential (CV) [V]
E _f	Endpotential (CV) [V]
F	Faraday-Konstante (96500 Cb)
I	Ionisierungspotential [eV]
i _c	kapazitiver Strom (AC) [A]
i _d	Diffusionsgrenzstrom (DC) [A]
i _f	Faraday-Strom (AC) [A]
i _o	Austauschstrom [A]
i _t	gesamter Wechselstrom (AC) [A]
K	Randles-Sevick-Konstante
k _f	Geschwindigkeitskonstante der homogenen Folgereaktion 1.Ordnung [sec^{-1}]
k	heterogene Geschwindigkeitskonstante für Ladungsdurchtritt bei einem gegebenen Potential E [cm sec^{-1}]
k _s ^t	heterogene Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante beim Normalpotential E _o [cm sec^{-1}]

- k_s heterogene Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante beim Halbstufenpotential $E_{1/2}$ [cm sec^{-1}]
- N Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Elektrode (DC) [U sec^{-1}]
- n die Zahl der pro Molekül in der Elektrodenbruttoreaktion umgesetzten Elektronen
- n_a die effektiv an der total gehemmten Durchtrittsreaktion beteiligten Elektronen
- R universelle Gaskonstante ($8.314 \text{ J grad}^{-1}$)
- R_u unkompensierter Widerstand [Ohm]
- S Steigung der logarithmischen Analyse nach Tomes
 $S = dE/d \lg(i_d - i/i)$
- T Temperatur in $^{\circ}\text{K}$
- v Spannungsänderungsgeschwindigkeit [V sec^{-1}]
- α Durchtrittsfaktor der heterogenen Durchtrittsreaktion
- β $1 - \alpha$
- γ das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von beiden Formen des Depolarisators
- Δ Dicke der Diffusionsschicht [cm]
- δ eine Funktion zur Korrelation der Potentialdifferenz ΔE_p (CV) nach Nicholson⁴⁹⁾
- ΔE_p Differenz der Spitzenpotentiale ($\Delta E_p = E_p^a - E_p^k$) [V]
- ΔG_R freie Reaktionsenthalpie der Bruttoelektrodenreaktion
- $\delta \Delta G_{\text{Solv}}$ die differentielle wahre Solvatisierungsenergie
- ψ Stromfunktion nach Nicholson und Shain⁴⁸⁾
- τ Umkehrzeit (bei Umkehrpotential) (CV) [sec]
- ν kinematische Viskosität [$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$]
- ω Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Elektrode (DC) [sec^{-1}]; Frequenz ($\omega = 2\pi f$) (AC)
- χ Oberflächenpotential
- η Überspannung ($\eta = E - E^0$) [V]
- ϕ_t Phasen-Winkel zwischen effektiver AC-Spannung ΔE und dem totalen AC-Strom i_t

- ϕ_c Phasen-Winkel zwischen effektiver AC-Spannung ΔE und dem kapazitiven Strom i_c (immer 90°)
- ϕ_f Phasen-Winkel zwischen effektiver AC-Spannung ΔE und dem Faraday'schen Strom i_f
- ϕ Phasen-Winkel zwischen angelegter AC-Spannung V und dem totalen AC-Strom i_f

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Gouda Mohamed Abou-Elenien
Geburtsdag: 10.11.1945
Geburtsort: Dakahlia / Ägypten
Eltern: Mohamed Abou-Elenien und seine Ehefrau
Zannoba Abdo
Heirat: Januar 1969, ein Kind

Zeitlicher Verlauf der Ausbildung

1951 - 1955 Zahaira Volksschule in Zahaira
1955 - 1959 Tawfik Vorbereitungsschule in Sinbellaween
1959 - 1962 Sinbellaween-Gymnasium in Sinbellaween
Abschluß mit Reifeprüfung
1962 - 1966 Studium der Chemie an der Universität Kairo,
Fakultät für Naturwissenschaften
Mai 1966 B.Sc. (Special Chemistry) with grade
Distinction 1st. Class Honours
15.8.1973 Master of Science (M.Sc.) mit dem Titel:
"Electrode impedance and potential behavior
of Zirconium at different surface condi-
tions in relevance to the nature and
thickness of surface oxide film"
18.9.66-6.10.74 Assistent an der Universität Kairo,
Fakultät für Naturwissenschaften,
Chemie-Abteilung.
seit Okt.1974 Stipendiat der ägyptischen Regierung zum
Zwecke der Promotion in Deutschland
1.4.75-1979 Doktorarbeit am Institut für Biochemie
der Universität Freiburg unter Leitung
von Herrn Professor Dr.K.Wallenfels

